Chemisches Repertorium.

Uebersicht über das Gesammtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 17. Mai 1902. **(Supplement zur „Chemiker-Zeitung" No. 40.)** No. 17. Jahrgang XXVI.

Herausgeber und verantwortlicher Redacteur: **Dr. G. Krause** in **Cöthen.**

Abdruck dieser Original-Excerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium" gestattet (Gesetz vom 19. Juni 1901).

„Chemisches Repertorium" der „Chemiker-Zeitung"

Das **„Chemische Repertorium"**, welches den Lesern der **„Chemiker-Zeitung"** zugleich mit dieser als **Supplement** geliefert wird, hat den Zweck, von allen Neuerungen auf dem Gebiete der reinen und angewandten Chemie in rascher Folge Kunde zu bringen. Dies wird erreicht, indem über sämmtliche irgend welchen Werth besitzenden, in den

Fachblättern von Deutschland, Belgien, Böhmen, Dänemark, England, Frankreich, Holland, Italien, Norwegen, Oesterreich-Ungarn, Polen, Rumänien, Russland, Schweden, Schweiz, Spanien, ferner von **Amerika und den übrigen Erdtheilen**

erscheinenden Abhandlungen chemischen und verwandten Inhaltes in dem **„Chemischen Repertorium" der „Chemiker-Zeitung"** referirt wird.

Das **„Chemische Repertorium" der „Chemiker-Zeitung"** legt das **Hauptgewicht** auf **schnelle** Berichterstattung, auf **Vollständigkeit** in Rücksicht auf die erschienene Literatur und auf **sorgfältige, durchaus sachgemässe** und **kritische Bearbeitung** der Referate. Diese erfolgt ausschliesslich durch **namhafte Fachmänner.**

Besonders hervorgehoben sei, dass im **„Chemischen Repertorium" der „Chemiker-Zeitung"** bei allen Referaten über **Fortschritte der technischen Chemie** nicht nur dem **wissenschaftlichen Charakter** des betreffenden Gegenstandes Rechnung getragen, sondern auch das **rein Technische** der **Arbeitsmethoden,** der **Apparate** etc., wenn irgend möglich durch **Abbildungen** veranschaulicht, ausgiebig berücksichtigt wird.

Das **„Chemische Repertorium" der „Chemiker-Zeitung"** dient somit auch den Bedürfnissen aller technischen Chemiker in hervorragendem Maasse.

Der alle Zweige der Chemie, sowie die verwandten Gebiete **anderer Wissenschaften umfassende Stoff** ist in rationellster Weise eingetheilt in die 17 Rubriken:

1. Allgemeine und physikalische Chemie.
2. Anorganische Chemie.
3. Organische Chemie.
4. Analytische Chemie.
5. Nahrungsmittel-Chemie.
6. Agricultur-Chemie.
7. Pharmacie. Pharmakognosie.
8. Physiologische, medicinische Chemie.
9. Hygiene. Bakteriologie.
10. Mikroskopie.
11. Mineralogie. Geognosie. Geologie.
12. Technologie.
13. Farben- und Färberei-Technik.
14. Berg- und Hüttenwesen.
15. Elektrochemie. Elektrotechnik.
16. Photochemie. Photographie.
17. Gewerbliche Mittheilungen.

Das **„Chemische Repertorium" der „Chemiker-Zeitung"** hat einen durchaus selbstständigen Charakter. Es erscheint mit besonderer Paginirung und hat **halbjährliche Inhaltsverzeichnisse** (Autoren- und Sachregister), so dass der Leser sich nicht nur **schnell** über die neuste chemische Literatur aller Culturstaaten **orientiren,** sondern auch jederzeit einen **Rückblick** auf frühere Publicationen gewinnen kann. Es dient somit als nothwendige **Ergänzung aller Zeitschriften** und Handbücher.

Das **„Chemische Repertorium" der „Chemiker-Zeitung"** ist also nach Einrichtung und Inhalt ein **durchaus zuverlässiger Führer** durch das Gesammtgebiet der Chemie in allen ihren Zweigen und in allen Ländern.

Vom **„Chemischen Repertorium" der „Chemiker-Zeitung"** bilden hiernach **die einzelnen Jahrgänge** ein für den Chemiker **unentbehrliches Nachschlagebuch** über die Forschungsresultate des In- und Auslandes, das an Uebersichtlichkeit und Vollständigkeit den **weitgehendsten** Anforderungen entspricht.

Das **Einbinden** der einzelnen Semester-Bände der **„Chemiker-Zeitung"** geschieht am zweckmässigsten und vortheilhaftesten derart, dass beide Theile: **„Chemiker-Zeitung"** und **„Chemisches Repertorium"** gesondert, d. h. getrennt von einander gebunden werden.

I. Allgemeine und physikalische Chemie.

Eine Neubestimmung des Atomgewichtes von Calcium.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Theodore William Richards.

Da eine vor Kurzem von Hinrichsen veröffentlichte Untersuchung des Calciumcarbonates[1]) dieselben Resultate ergiebt, welche Verf. bei seiner Untersuchung erhalten hat, so macht derselbe vorläufige Angaben über diese Untersuchung. Die erste Aufgabe hatte darin bestanden, reines Calciumchlorid darzustellen. Calciumnitrat hatte sich am geeignetsten zum Umkrystallisiren erwiesen. Aus diesem wurde das Carbonat dargestellt und dieses in das Chlorid verwandelt, welches hierauf zur Bestimmung des Atomgewichtes vom Calcium analysirt wurde. Als Durchschnittszahl hat Verf. 40,126 für das Atomgewicht des Calciums gefunden. Diese Zahl stimmt sehr gut mit dem von Hinrichsen erhaltenen Werthe für das Atomgewicht des Calciums überein. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902.* **24**, 374.) *Y*

Die Löslichkeit von Baryumsulfat in Eisenchlorid, Aluminiumchlorid und Magnesiumchlorid.

Von G. S. Fraps.

Baryumsulfat ist, falls weder Baryumchlorid noch Schwefelsäure im Ueberschuss vorhanden ist, viel weniger löslich in 10-proc. Eisenchlorid oder Aluminiumchlorid, als in 10-proc. Salpetersäure oder Salzsäure. Es ist auch leichter löslich in einer 10-proc. Lösung von Ammoniumchlorid als in Eisenchlorid- oder Aluminiumchloridlösung von derselben Stärke, wenn auch weniger löslich in $2^1/_2$-proc. Ammoniumchloridlösung. Die Löslichkeit des Baryumsulfates in Eisenchlorid und Aluminiumchlorid in Gegenwart von Baryumchlorid wurde ebenfalls untersucht. Die Resultate sind folgende: In jedem Falle waren 12,5 mg Baryumsulfat in 1 l zugegen (5 mg in 400 ccm): Mit 5 g Aluminiumchlorid und 7,5 ccm Baryumchloridlösung (1:10) in 1 l wurde die Lösung in einer Stunde trübe. Mit 10 g Aluminiumchlorid und 20 ccm Baryumchlorid wurde die Lösung in 1 Std. trübe. Mit 25 g Aluminiumchlorid und 12,5 ccm Baryumchlorid erschien nach 48 Std. ein sehr schwacher Niederschlag. Mit 5 g Eisenchlorid und 7,5 ccm Baryumchlorid trat nach 24 Std. ein mässiger Niederschlag auf. Mit 10 g Eisenchlorid und 20 ccm Baryumchlorid trat in 24 Std. ein schwacher Niederschlag ein. Mit 25 g Eisenchlorid und 12,5 ccm Baryumchlorid trat nach 48 Std. ein sehr schwacher Niederschlag auf. (Amer. Chem. Journ. *1902.* **27**, 288.) *Y*

Ueber die Löslichkeit von Schwermetallhydraten in Natron.

Von Jacob Rubenbauer.

Verf. ist durch seine Versuche zu nachstehenden Folgerungen gelangt: Alkalilösungen des Berylliumhydrates, Zinkhydrates, Zinnoxydulhydrates und Bleihydrates enthalten keine Verbindungen nach festen Verhältnissen, da die Menge der gelösten Metallhydrate sehr stark von der Concentration der Lauge abhängt. Von Zinkhydrat (und anscheinend auch von Berylliumhydrat), nicht aber von Zinn- und Bleihydrat, geht vorübergehend mehr Hydrat in Lösung, als dem stabilen Zustande entspricht; solche Lösungen scheiden je nach der Concentration viel Zinkhydrat spontan wieder aus. Der Einfluss der Concentration der Lauge auf die Löslichkeit der Metallhydrate ist relativ gering beim Beryllium und Zinn, etwas bedeutender beim Blei und ganz ausserordentlich gross beim Zink. Zwischen Concentration des Natrons und der Löslichkeit der Metallhydrate besteht keine Proportionalität; meist liess sich bei einer bestimmten Concentration des Alkalis annähernd entweder ein Löslichkeitsmaximum oder ein Löslichkeitsminimum nachweisen. Dies deutet darauf hin, dass zwei chemische Processe von entgegengesetzter Wirkung in derartigen Lösungen vorhanden sind: erstens eine Abnahme der Alkalilöslichkeit bei steigender Verdünnung, die sehr einfach als Folge der mit zunehmender Verdünnung zunehmenden Hydrolyse der gebildeten Zinkate, Beryllate etc. erscheint; zweitens eine Abnahme der

[1]) Ztschr. physikal. Chem. *1901.* **39**, 311.

Alkalilöslichkeit bei steigender Concentration der Lauge. Dieselbe ist schwieriger zu erklären, dürfte aber vielleicht darauf beruhen, dass die in Lösung befindlichen (durch Hydrolyse erzeugten) Metallhydrate durch das concentrirte Alkali partiell anhydrisirt und dann als solche abgeschieden werden. Hierauf deutet die Thatsache, dass ungelöstes Zinnhydroxydul durch Uebergiessen mit sehr concentrirtem Natron schon in der Kälte in wasserfreies Zinnoxydul, und dass frisch gefälltes, feuchtes Zinkhydroxyd beim Trocknen und Erwärmen (wie auch Herz fand) in eine in Alkali nicht oder nur schwer lösliche Modification übergeht, die vielleicht ein wasserärmeres Product ist, als das frisch gefällte, als solches nicht analysirbare Hydrat. (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **30**, 331.) *δ*

Zur Deutung gewisser Modificationen von Metallhydraten.

Von A. Hantzsch.

Gewisse Metallhydrate, namentlich Zinkhydroxyd, lösen sich in frisch gefälltem Zustande leicht in Alkali, scheiden sich aber aus diesen Lösungen unter gewissen Bedingungen mehr oder minder vollständig spontan wieder ab und werden nun von Alkali viel schwerer aufgenommen. Aehnliches gilt von dem aus Alkalilösungen freiwillig ausgeschiedenen Thonerdehydrat, vom Chromhydrat, vom Nickel- und Kobaltsulfid, von den verschiedenen colloidalen Eisenhydroxyden. Nach Ansicht des Verf. sind die meisten derartigen Modificationen von Metallhydraten nicht auf Isomerie oder Polymerie (Allotropie), sondern auf die physikalische Veränderung der Oberfläche, manchmal wohl auch auf die chemische Veränderung des Hydratzustandes zurückzuführen. (Ztschr. anorgan. Chem. *1902.* **30**, 338.) *δ*

Ueber radioactive Stoffe. I. Ueber radioactives Blei.

Von K. A. Hofmann und V. Wölfl.

Wie früher mitgetheilt ist, enthält das aus den Uranmineralien abgeschiedene Blei eine radioactive Beimengung, die wie das Blei selber durch Schwefelsäure und auch durch Schwefelwasserstoff fällbar ist. Zu Radiobleipräparaten von stärkster Wirksamkeit gelangt man nun durch Lösen des (aus dem durch vorherige Fällung mit Schwefelsäure und mit Schwefelwasserstoff von den anderen Bestandtheilen der Mineralien gereinigten Material bereiteten) Bleichlorids in 10-proc. Natriumthiosulfatlösung bei 5—10° und Stehenlassen des Filtrates bei Zimmertemperatur. Hierbei findet eine langsam fortschreitende freiwillige Zersetzung des gelösten Doppelsalzes statt, und es fällt schwarzes, sehr stark actives Sulfid aus. Dieses wird nach je 4 Tagen abfiltrirt, bis die späteren Abscheidungen am Elektroskop eine verminderte Wirksamkeit zeigen. Die erhaltenen Fällungen führt man durch Eindampfen mit Salzsäure in Chlorid über und wiederholt mit diesem, wenn nöthig, die erwähnte Procedur. Zur definitiven Trennung von Polonium, Radium etc. lösten die Verf. das aus dem Sulfid hergestellte Chlorid in 0,5-proc. Salzsäure und fällten mit Schwefelwasserstoff. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei 60° war die Activität dieses Sulfides ungeschwächt. Auch durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Auswaschen mit 10-proc. Schwefelsäure wurde die Wirksamkeit nicht vermindert. Die Activität des Radiobleies ist keine inducirte, sondern eine primäre, weil die Wirksamkeit sich wieder ersetzt, wenn die durch physikalische oder chemische Einflüsse geschwächten Präparate längere Zeit in verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. — Zum Schluss werden noch Mittheilungen gemacht über die Activirbarkeit an sich unwirksamer Stoffe durch Uran. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1453.) *β*

Zur Theorie der chemischen Reactionsgeschwindigkeit.

Von Hans Euler.

Vor kurzer Zeit hat R. Wegscheider[2]) die Arbeit des Verf. über die Theorie katalytischer Reactionen[3]) einer Kritik unterzogen, wobei er sagte: „Die von Euler angenommene Analogie zwischen der Esterverseifung und der Hydrolyse von Salzen besteht nicht". Hierzu bemerkt Verf., dass diese Aeusserung von Wegscheider ganz berechtigt wäre, wenn Euler wirklich die Annahme gemacht hätte, dass die Dissociationsgleichgewichte sich mit unendlicher Geschwindigkeit einstellen. Dies ist aber keineswegs der Fall, wie aus Folgendem hervorgeht. Verf. hat in den letzten von Wegscheider citirten Abhandlungen (l. c. 3204) zunächst für das Gleichgewicht: $\frac{\text{Ester} \times \text{Wasser}}{\text{Säure} \times \text{Alkohol}}$ in Analogie mit dem Hydrolysationsgleichgewicht eines theilweise hydrolysirten Salzes die Formel gegeben: $1 = \frac{K_1\,[\text{Ester}]\,K_4}{K_2\,[\text{Alkohol}]\,K_3\,[\text{Essigsäure}]}$. Diese Gleichung kann in folgender Form geschrieben werden:

$$[CH_3CO][C_2H_5O] \times [H][OH] = [C_2H_5O][H] \times [CH_3CO][OH],$$

d. h. Gleichgewicht ist dann eingetreten, wenn das Ionenproduct der in der einen Richtung reagirenden Körper gleich dem Ionenproduct der in der anderen Richtung reagirenden Körper ist. Also mit anderen Worten: Ist die besprochene Reaction vollständig abgelaufen, ist also das System der vier Stoffe in die Gleichgewichtslage gekommen, dann sind auch die vier Dissociationsgleichgewichte:

$$K_1\,[\text{Ester}] = [CH_3CO][C_2H_5O]$$
$$K_2\,[\text{Alkohol}] = [C_2H_5O][H]$$
$$K_3\,[\text{Säure}] = [CH_3CO][OH]$$
$$K_4 = [H][OH]$$

erfüllt. Verf. kann nicht einsehen, inwiefern das bis jetzt Gesagte bestritten werden kann, wenn die einfachsten und oft bestätigten Folgerungen der Dissociationstheorie bezüglich der Hydrolyse von Salzen zugegeben werden. Die Abhängigkeit des Hydrolysationsgrades der Ester von der Stärke der Säure hat er experimentell nachgewiesen. Aus der gleichen Voraussetzung, ohne Zuhülfenahme weiterer Annahmen ergiebt sich ferner, dass nur dann, wenn das System in das Gleichgewicht gekommen ist, die vier Dissociationsgleichungen erfüllt sind. (Oefvers. of Kgl. Accad. Förhandl. *1902.* **59**, 57.) *h*

[2]) Ztschr. physikal. Chem. *1901.* **39**, 257.
[3]) Oefvers. of Kgl. Vetensk. Accad. Förhandl. *1899.* **56**, 4; D. chem. Ges. Ber. *1900.* **33**, 3202.

Ueber die basischen Eigenschaften des vierwerthigen Sauerstoffs. Von O. Sackur. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1242.)

Ueber Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser. II. Von E. Rimbach. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1298.)

Ueber ultraviolette Absorptionsspectren. Von G. P. Drossbach. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1486.)

Ueber die Natur alkalischer Lösungen von Metallhydraten. Von A. Hantzsch. (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **30**, 289.)

Das System Wismuthoxyd, Salpetersäure und Wasser. Von G. M. Rutten. Mitgetheilt durch J. M. van Bemmelen. (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **30**, 342.)

Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn V. Czepinski: „Einige Messungen an Gasketten". Von E. Bose. (Ztschr. anorg. Chem. *1902.* **30**, 406.)

Ueber die Hinderung chemischer Reactionen durch fremde Substanzen. I. Von S. W. Young. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902.* **24**, 297.)

Ueber die Beziehung der Verbrennungswärme zum specifischen Gewichte bei fetten Oelen. Von H. C. Sherman und J. F. Snell. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902.* **24**, 348.)

Die Structur der Substanzen, welche durch Zusatz von organischen Sauerstoffverbindungen und Halogenaluminium-Verbindungen erhalten werden. Von Elmer P. Kohler. (Amer. Chem. Journ. *1902.* **27**, 241.)

Ueber die moleculare Umlagerung unsymmetrischer Acylthioharnstoffe und Acylpseudothioharnstoffe zu isomeren symmetrischen Derivaten. Von Henry L. Wheeler. (Amer. Chem. Journ. *1902.* **27**, 270.)

Die radioactiven Elemente, betrachtet als Beispiele für Elemente, welche bei gewöhnlichen Temperaturen der Zersetzung unterliegen. Nebst einer Besprechung ihrer Beziehung zu den anderen Elementen. Von Geoffrey Martin. (Chem. News *1902.* **85**, 205.)

2. Anorganische Chemie.

Ueber Germaniumwasserstoff.

Von E. Voegelen.

Verf. versuchte die Reduction einer Germaniumchloridlösung mit Natriumamalgam. Das Germanium schied sich auf dem Natriumamalgam allmälich als grau-brauner Ueberzug aus. Verf. untersuchte hierauf den durch Natriumamalgam entwickelten Wasserstoff. Die Wasserstoffflamme zeigte eine bläulich-rothe Färbung, welche auf eine Beimischung des Germaniums schliessen liess. Um das Germanium direct nachzuweisen, machte Verf. nach Art des Arsennachweises durch Arsenflecke den Versuch, das Metall durch Hineinhalten eines kalten Porzellandeckels in die Flamme in Form eines Spiegels niederzuschlagen. Auf diese Weise erhielt Verf. wirklich langsam kleine, aber sehr schön metallisch glänzende Spiegel, welche sich durch ihr Aussehen deutlich von den viel dunkleren Flecken des Arsens und namentlich des Antimons unterscheiden. Metallspiegel von Germanium werden am besten ganz wie die Spiegel von Arsen und Antimon dadurch erhalten, dass man das Gas im Marsh'schen Apparate entwickelt, wobei man durch längeres Erhitzen der schwer schmelzbaren Glasröhre im Stande ist, relativ grössere Mengen des Metalles anzusammeln. Zur Bestimmung der Formel des Germaniumwasserstoffs analysirte Verf. die Silberverbindung $GeAg_4$. Aus dieser Analyse geht hervor, dass dem Germaniumwasserstoff die Formel GeH_4 zukommt. Auch durch Ueberleiten des Germaniumwasserstoffs über belichteten Schwefel liess sich die Formel GeH_4 für ersteren auffinden, indem folgende Reaction dabei vor sich geht: $GeH_4 + S_2 = GeS_2 + H_2S$. Somit ist der Germaniumwasserstoff entsprechend der Formel GeH_4 „Germaniummethan", womit auch übereinstimmt, dass Cl. Winkler ein Germaniumtetraäthyl isolirt hat. Die Grenze von Metalloiden und Metallen kann man zwischen Germanium und Zinn ziehen, da die Versuche zur Darstellung eines Zinnwasserstoffs erfolglos waren und ein solcher nicht zu existiren scheint. (Ztschr. anorgan. Chem. *1902.* **30**, 325.) *δ*

Metallchlorate. Studium über die Löslichkeit der Salze. X.

Von A. Meusser.

Verf. hat seine Untersuchungen ausgedehnt auf die Chlorate von Zink, Magnesium, Kobalt, Nickel, Kupfer und Cadmium. Die entsprechenden Salze von Mangan und Eisen sind so unbeständig, dass sie nicht in fester Form isolirbar sind. Als Resultat der Untersuchung sind folgende Punkte hervorzuheben: 1. Chlorate von Zink, Magnesium, Kobalt, Nickel

können als Hexa- und Tetra-Hydrate gewonnen werden. 2. Dihydrate vom Magnesium-, Zink-, Kobalt-, Nickelchlorat sind isolirbar, vom Cadmium allein beständig. 3. Vom Kupfersalz wurde nur ein Tetrahydrat aufgefunden. 4. Das Hydratwasser ändert sich bei allen Chloraten mit der Zahl 2, während der Sprung bei den entsprechenden Nitraten durch die Zahl 3 zum Ausdruck kommt. 5. Die Löslichkeit der Chlorate ist durchweg grösser als die der Nitrate. 6. Die Reihenfolge der Löslichkeiten der in erster Linie zu vergleichenden Hexahydrate von Chloraten und Nitraten verräth keine Beziehung; aber es zeigt sich eine analoge Folge bei den rückwärts verlängerten Curven, die mit der für normale Lösungen ermittelten Spannungsreihe zusammenfällt. 7. Der Wasserverlust ist mit einer tiefgehenden Zersetzung der Salzmolekel verbunden. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 1414.) β

Die Zusammensetzung des canariengelben Silberarsenites.

Von J. Alfred Wanklyn.

Verf. hat das in den Lehrbüchern als „Tetrasilbersalz $2Ag_2O.As_2O_3$" bezeichnete canariengelbe Silberarsenit analysirt und ein abweichendes Resultat erhalten. 1,0135 g gaben 0,966 g AgCl und 0,277 g As_2S_3. Die Formel $3Ag_2O.As_2O_3$ verlangt:

	Berechnet Proc.	Gefunden Proc.
Ag_6	72,48	71,73
As_2	16,78	16,66
O_6	10,74	—

Diese Formel wurde durch einen synthetischen Versuch bestätigt. (Chem. News *1902*. **85**, 181.) γ

Ueber Silbersalze von Säureamiden und Säureimiden. I.

Von H. Ley und K. Schaefer.

Versetzt man eine wässerige oder alkoholisch-wässerige Lösung von Urethan mit Silbernitrat und fügt unter Abkühlung tropfenweise 1 Mol.-Gew. Natronlauge hinzu, so entsteht im ersten Augenblicke ein hellgelber Niederschlag, der sofort orangefarben wird. Nach dem Abfiltriren, Abpressen auf Thon und Trocknen über Phosphorpentoxyd stellt der Körper eine dunkelrothe Masse dar, die einer eingetrockneten Gallerte ähnlich sieht. Zerrieben bildet das Salz ein hell ziegelrothes Pulver. Die Versuche, gut stimmende Analysenzahlen zu erhalten, wurden durch die Zersetzlichkeit des Salzes beim Auswaschen und Trocknen sehr erschwert. Mehrere Analysen stimmten auf die Formel $CO_2C_2H_5.NH.Ag$; der bei anderen Analysen ermittelte höhere Silbergehalt lässt auch die Annahme einer gleichzeitigen Bildung zweier Salze, nämlich $CO_2C_2H_5.NH.Ag$ und $CO_2C_2H_5.NAg_2$ zu. Die Verf. betrachten dieses rothe Silbersalz als Silber-Stickstoff-Salz. Auch substituirte Urethane liefern andeutungsweise solche rothen Silbersalze: Wird eine alkoholische Lösung von Phenyl- oder Benzylurethan, $C_6H_5.NH.CO_2C_2H_5$ bezw. $C_7H_7.NH.CO_2C_2H_5$ mit Silbernitrat und einem Tropfen Natronlauge versetzt, so entsteht momentan eine tief rothe Fällung, die aber nach wenigen Augenblicken schwarz wird, so dass an eine Isolirung nicht zu denken ist. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 1316.) β

Ueber einige Doppelsulfate von Thallithallium und Cäsium. Von James Locke. (Amer. Chem. Journ. *1902*. **27**, 280.)

Die Sulfate des Wismuths. Von F. B. Allan. (Amer. Chem. Journ. *1902*. **27**, 284.)

Beiträge zur Chemie des Quecksilbers. III. Von H. Ley und K. Schaefer. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 1309.)

Verbindungen von Thalliumchlorid mit organischen Basen. Von Richard Jos. Meyer. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 1319.)

3. Organische Chemie.

Aliphatische Nitrokörper.

Von Heinrich Biltz.

Vor einiger Zeit hat Verf. gezeigt, dass bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure oder von Stickstoffdioxyd auf Tetrajodäthylen, $CJ_2:CJ_2$, Nitrokörper entstehen, die sich unter Ersatz eines oder zweier Jodatome durch Nitrogruppen bilden: Nitrotrijodäthylen, $CJ_2:CJ.NO_2$, und Dinitrodijodäthylen, $NO_2.JC:CJ.NO_2$. In gleicher Weise soll nach Hoch das Tetrachloräthylen unter Bildung eines Nitrotrichloräthylens, $CCl_2:CCl.NO_2$, reagiren, wenn man es in ein kalt gehaltenes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure eintropfen lässt. Eine Nachprüfung der Hoch'schen Versuche hat aber zu völlig abweichenden Ergebnissen geführt, das von Hoch beschriebene Nitrotrichloräthylen giebt es nicht. Dagegen gelang es leicht, zwei Nitrogruppen an das Tetrachloräthylen und an das Tetrabromäthylen anzulagern, wobei Dinitrotetrachloräthan, $NO_2.Cl_2C.CCl_2.NO_2$, und Dinitrotetrabromäthan, $NO_2.Br_2C.CBr_2.NO_2$, entstanden. Chlor und Brom werden also nicht wie das Jod durch Nitrogruppen verdrängt, sie haften eben, wie längst bekannt ist, fester am Kohlenstoff als Jod. Chlor und Brom beanspruchen ferner weniger Raum als Jod. Tetrachloräthylen und Tetrabromäthylen addiren auch die Nitrogruppen viel schwerer, als es halogenfreie ungesättigte Körper thun; es ist Erwärmen mit reinem Stickstoffdioxyd auf etwa 50—100° im geschlossenen Rohre nöthig, um eine glatte Addition herbeizuführen, während die Reaction bei halogenfreien Körpern, wie Aethylen, Amylen, Stilben, Tolan, bei Atmosphärendruck und in Gegenwart verdünnter Lösungsmittel vor sich geht. (D.chem.Ges. Ber.*1902*.**35**,1528.) β

Die Oxydation von Tetrachloräthylen und Tetrabromäthylen.

Von Heinrich Biltz.

Als Verf. in Wiederholung der Hoch'schen Versuche *(s. vorstehend)* Tetrachloräthylen mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rother rauchender Salpetersäure behandelte, erhielt er neben äusserst minimalen Mengen Dinitrotetrachloräthylen ein Oel, welches sich als Trichloressigsäurechlorid erwies. Das Tetrachloräthylen nimmt unter dem Einflusse der Salpeter-Schwefelsäure ein Atom Sauerstoff auf und geht bei intramolecularer Wanderung eines Chloratomes in Trichloressigsäurechlorid über:

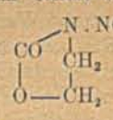
$$\begin{matrix}CCl_2\\CCl_2\end{matrix} + O \longrightarrow \begin{matrix}CCl_3\\C<O\\Cl\end{matrix}$$

Diese, eine Nitro-Anlagerung verhindernde Wirkung eines Schwefelsäurezusatzes zu concentrirer Salpetersäure wird sich gelegentlich auch bei anderen Reactionen als vortheilhaft erweisen. — Aus dem Tetrabromäthylen entsteht in analoger Weise das Tribromessigsäurebromid, ein fast farbloses Oel, welches sich mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Ammoniak sofort zu Tribromessigsäureamid umsetzt. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 1533.) β

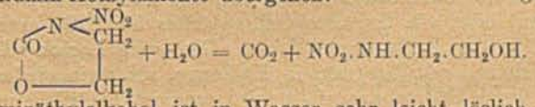
Nitramin-Alkohole.

Von A. Franchimont und A. Lublin.

Die schon früher vergeblich versuchte Darstellung eines Nitramin-Alkohols gelang den Verf. mittels der Urethane. Als Ausgangsmaterial diente das Oxyäthylamin $NH_2—CH_2.CH_2.OH$, welches nach Knorr durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenoxyd erhalten wird, nur wendeten die Verf. viel mehr Ammoniak als Knorr an, d. h. auf 1 Mol. Aethylenoxyd 5 Mol. Ammoniak. Durch Wechselwirkung des Oxyäthylamins mit Chlorameisensäuremethylester bezw. -äthylester gelangt man zu dem Oxyäthylmethyl- bezw. -äthylurethan. Hierbei wird das Oxyäthylamin mit Aether übergossen, Kaliumcarbonat und $^1/_4$ seines Gewichtes Wasser, und hierauf langsam unter Umrühren und Kühlen Chlorameisensäuremethyl- bezw. -äthylester hinzugegeben. Sobald der Geruch des Esters verschwunden ist, d. h. gewöhnlich nach Verlauf einiger Stunden, wird die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und hierauf der Aether abdestillirt, wobei das Oxyäthylmethylurethan $CO<\begin{matrix}NH.CH_2.CH_2.OH\\OCH_3\end{matrix}$ als farblose Flüssigkeit zurückbleibt. Der Körper zerfällt beim Erwärmen in Methylalkohol und in das Anhydrid der Oxyäthylcarbaminsäure $CO<\begin{matrix}NH.CH_2\\O—CH_2\end{matrix}$, welches bei 91° schmilzt und aus Benzol prachtvoll krystallisirt. Seiner Beziehungen zum Alkohol wegen nennen die Verf. das Anhydrid der Oxyäthylcarbaminsäure μ-Ketotetrahydrooxazol. Das Oxyäthyläthylurethan $CO<\begin{matrix}NH.CH_2—CH_2OH\\OC_2H_5\end{matrix}$ bildet ebenfalls eine farblose Flüssigkeit, welche jedoch bei 180° noch nicht zersetzt wird. Um das μ-Ketotetrahydrooxazol zu nitriren, löst man den Körper, welcher in grösseren Mengen aus Bromäthylphthalimid nach Gabriel erhalten werden kann, in der 4-fachen Menge absoluter Salpetersäure und dampft die Lösung zur Trockne ein. Zur Entfernung der letzten Spuren Salpetersäure wird der Eindampfrückstand über Kalk im Vacuum aufbewahrt und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise das μ-Ketonitrotetrahydrooxazol:



in farblosen, bei 111° schmelzenden Nadeln, welche beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Kohlensäure in den Nitramin-Aethylalkohol übergehen:

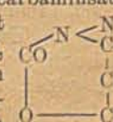


$$+ H_2O = CO_2 + NO_2.NH.CH_2.CH_2OH.$$

Der Nitraminäthylalkohol ist in Wasser sehr leicht löslich und zeigt säuren Charakter. Mit Quecksilberoxyd und Silbercarbonat bildet der Körper explosive krystallisirte Salze. Im Gegensatz zum Methyl- und Aethylnitramin giebt der Nitraminäthylalkohol mit Silbernitrat keine Fällung. Wird der Nitraminäthylalkohol mit 5-proc. Schwefelsäure gekocht, so entweicht Stickstoffoxydul, und als zweites Zersetzungsproduct entsteht höchst wahrscheinlich Aethylenglykol:

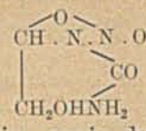
$$NO_2.NH.CH_2.CH_2OH + H_2O = N_2O + \begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix} + H_2O.$$

Aus dem Brompropylphthalimid versuchten die Verf. das Anhydrid der Oxypropylcarbaminsäure zu erhalten, und sie haben das Reactionsproduct mit absoluter Salpetersäure behandelt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurde hierbei ein gut krystallisirter, farbloser Körper erhalten, welcher bei 74° schmilzt, und der der Analyse nach höchst wahrscheinlich das Nitroderivat des Anhydrids der Oxypropylcarbaminsäure ist. Beim Kochen dieses Körpers mit Wasser entweicht Kohlensäure; ausserdem bildet sich eine ölartige Flüssigkeit, aus welcher jedoch noch keine Krystalle erhalten werden konnten. Leitet man durch die Lösung des μ-Ketonitrotetrahydrooxazols trockenes Ammoniak, so scheidet sich ein



weisser Niederschlag ab, welcher beim Kochen mit absolutem Alkohol Ammoniak abgiebt und beim Eindampfen der alkoholischen Lösung

krystallisirt hinterbleibt. Die aus Benzol umkrystallisirte Substanz bildet dünne Flitter, welche bei 86° schmelzen, und die ihren Eigenschaften und der Analyse nach als Oxyäthylnitroharnstoff betrachtet werden müssen. Der Körper zeigt saure Reaction, und es kann die wässerige Lösung mit Alkali titrirt werden. Um den sauren Charakter des Oxyäthylnitroharnstoffs auch durch die Structurformel zum Ausdruck zu bringen, geben die Verf. demselben die Formel:



Analoge Formeln kann man auch dem Nitrohydantoin, sowie dem Aethylendinitroharnstoff geben. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge *1902.* **21**, 45.) *st*

Ueber *l*-Xylonsäure.

Von Carl Neuberg.

Die Isolirung der *l*-Xylonsäure und damit der Nachweis von Xylose kann gewöhnlich als Bromcadmiumdoppelsalz,

$$Br.Cd.COO.(CH.OH)_3.CH_2.OH + H_2O,$$

erfolgen. Die Gegenwart von Spaltungsproducten der Proteïnstoffe kann aber die Abscheidung dieser charakteristischen Verbindung hindern. Bei Anwesenheit von Eiweisskörpern führt die Verwandlung der Xylonsäure in Verbindungen zum Ziel, die sich durch organische Lösungsmittel den Reactionsproducten entziehen lassen. Dazu geeignet sind die Alkaloidsalze der Xylonsäure, nicht aber ihr Hydrazid. Verf. beschreibt folgende Salze: *l*-xylonsaures Brucin (prächtige Nadeln oder rhombische Tafeln vom Schmelzp. 172—174°), *l*-xylonsaures Cinchonin (Schmelzp. 180° unter Zersetzung), *l*-xylonsaures Morphin (farblose, schlecht ausgebildete Nädelchen vom Schmelzp. 153°). (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1473.) *β*

Ueber die Pulegensäure.

Von L. Bouveault und L. Tétry.

Die Pulegensäure ist von Wallach entdeckt worden, welcher sie durch Einwirkenlassen von Natriumalkoholat auf Pulegondibromid erhalten hat. Die Verf. haben diese Darstellungsweise wiederholt und wie Wallach festgestellt, dass man die Pulegensäure sofort nach dem Freimachen destilliren muss, um keine beträchtlichen Verluste durch Polymerisirung zu haben. Die Verf. haben aber neben der Pulegensäure die Bildung anderer Producte beobachtet, welche Wallach nicht erwähnt hat. Die Destillation der rohen Pulegensäure im Vacuum giebt ausser der erwarteten Säure, welche bei 150—155° unter 15 mm siedet, ein niedriger siedendes Product, welches sich durch 2 oder 3 Destillationen abscheiden lässt. Es siedet bei 128—130° unter 15 mm und krystallisirt sofort in der Vorlage. Nach einer Krystallisation aus leichtem Petroläther, in welchem dieser Körper sehr löslich ist, stellt er kleine, durchsichtige Prismen dar, die bei 79—80° schmelzen. Dieser Körper ist mit der Pulegensäure isomer und stellt ein Lacton dar. Dasselbe ist in Natriumcarbonat unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in Alkalien. Ausser der Pulegensäure und dem Lacton ist in der ursprünglichen Lösung in Natronlauge mindestens zur Hälfte noch ein öliges Product vorhanden, welches in Alkali unlöslich ist. Dieses Oel wurde im Vacuum rectificirt und der bei 100—120° siedende Antheil, welcher als Pulegon angesehen wurde, zu einer neuen Darstellung der Pulegensäure verwendet. Wenn man zur Darstellung der Pulegensäure Polei-Oel verwendet, so findet man im rückständigen Oele eine beträchtliche Menge Menthol. Verwendet man aus Bisulfit regenerirtes Pulegon, so erhält man einen geringeren öligen Rückstand. Die Verf. haben verschiedene Derivate der Pulegensäure dargestellt, so das Anilid und das *p*-Toluidid. Ferner haben die Verf. die Lactonisirung der Pulegensäure ausgeführt. Sie erhielten dabei ein farbloses Oel, welches bei 128° unter 15 mm siedete und in der Kälte krystallisirte. Das reine Lacton schmilzt bei 19°, löst sich nur sehr langsam in Kalilauge, selbst in siedender, aus welcher es durch Säuren ausgefällt wird, und ist natürlich unlöslich in Sodalösung. Dieses Lacton ist identisch mit dem von Wallach beschriebenen. (Bull. Soc. Chim. *1902.* 3. Sér. **27**, 307.) *γ*

Ueber die Umlagerung von Hydrazobenzol in Benzidin durch Eisessig.

Von Franz Sachs und Croyden M. Whittacker.

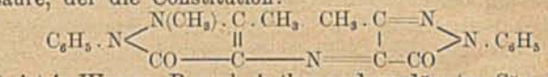
Ueber die Umwandlung des Hydrazobenzols in Benzidin durch organische Substanzen liegen bereits einige Angaben vor. Die Verf. haben nun, ebenso wie Rassow und Rülke[4]) und unabhängig von diesen, festgestellt, dass Hydrazobenzol auch beim Kochen in Eisessiglösung in Benzidinderivate bei völliger Abwesenheit von Mineralsäuren übergeht, zumal wenn man für die Bindung des entstandenen Benzidins Sorge trägt. Dies gelingt leicht, indem man zu der Lösung einen aromatischen Aldehyd giebt; hierzu eignet sich besonders *p*-Dimethylamidobenzaldehyd, welcher mit Benzidin ein sehr charakteristisches Derivat (Schmelzp. 317°) giebt. — Auch ohne Zusatz von Aldehyden erfolgt die Umwandlung von Hydrazobenzol in Benzidin beim Erhitzen in Eisessig. Wenn man Hydrazobenzol, in der 10-fachen Menge Eisessig gelöst, 3 Std. im Sieden erhält, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, welche bei 329—331° (corr.) schmelzen und das Diacetylbenzidin darstellen. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1433.) *β*

[4]) Journ. prakt. Chem. *1902.* **65**, 97.

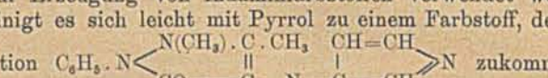
Ueber eine neue Synthese der Methylrubazonsäure.

Von Fr. Pröscher.

Condensirt man monomoleculare Mengen von Nitrosoantipyrin und Phenylmethylpyrazolon in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, so tritt nach kurzer Zeit die Reaction ein, indem die grüne Farbe der Lösung in dunkel Purpurroth umschlägt. Die Umsetzung ist nach $^1/_4$-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet. Man giesst die alkoholische Lösung in schwach mit Essigsäure angesäuertes Wasser, wobei die Methylrubazonsäure sich in rothen Flocken abscheidet. Die Methylrubazonsäure, der die Constitution:



zukommt, ist in Wasser, Benzol, Aether und verdünnten Säuren unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Essigester und Chloroform. In verdünntem Ammoniak und Alkalien löst sie sich mit prachtvoll dunkel purpurrother Farbe auf. In krystallisirter Form konnte sie nicht erhalten werden. — Verf. weist noch darauf hin, dass das Nitrosoantipyrin auch sonst leicht zur Erzeugung von Indaminfarbstoffen verwendet werden kann. So vereinigt es sich leicht mit Pyrrol zu einem Farbstoff, dem wohl die Constitution



zukommen dürfte. Sehr glatt vereinigt es sich ferner z. B. mit Toluylendiamin zu einem Farbstoff von stumpfer, rother Nüance. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1436.) *β*

Synthese von Pyrindenderivaten. Von K. Bittner. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1411.)

Ueber die Einwirkung von Hydrazinbasen auf Chinole nebst Bemerkungen zur Geschichte der Chinole. Von Eug. Bamberger. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1424.)

Ueber einige Derivate des *p*-Aminoazobenzols. Von Maryan Wieleżyński. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1431.)

Ueber Ketopyrazolone. Von Franz Sachs und Hermann Barschall. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1437.)

Darstellung und Nitrirungsversuche einiger Derivate des Toluol-*p*-sulfochlorids. Von Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1439.)

Ueber semicyklische 1,5-Diketone. Von Hans Stobbe. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1445.)

Zur Darstellung der Oxyamidine. (IV. Mittheilung über Acylhydroxylamine.) Von H. Ley. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1451.)

Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinmonomethyläther. Von Ferdinand Henrich und Otto Rhodius. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1475.)

Ueber die Reaction von Aceton gegen Nitroopiansäure. Von G. Book. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1498.)

Ueber Reactionen des Dihalogenthymochinons. Von O. Böters. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1502.)

Derivate des *β*-Methylcyklohexanons. Von L. Tétry. (Bull. Soc. Chim. *1902.* 3. Sér. **27**, 302.)

Die Einwirkung von Malonsäureestern auf Diazo- und Tetrazochloride. Von Favrel. (Bull. Soc. Chim. *1902.* 3. Sér. **27**, 313.)

Die Einwirkung substituirter Malonsäureester auf Diazochloride. Von Favrel. (Bull. Soc. Chim. *1902.* 3. Sér. **27**, 324.)

Die Einwirkung von Acetylaceton und seiner Substitutionsderivate auf Diazo- und Tetrazochloride. Von Favrel. (Bull. Soc. Chim. *1902.* 3. Sér. **27**, 328.)

Die Einwirkung von Alkylacetylketonen auf Diazo- und Tetrazochloride. Von Favrel. (Bull. Soc. Chim. *1902.* 3. Sér. **27**, 336.)

Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acylthiocarbaminsäure- und Acylimidothiocarbonsäureester: Pyrro-*α*,*β*′-diazol-Derivate. Von Henry L. Wheeler und Alling P. Beardsley. (Amer. Chem. Journ. *1902.* **27**, 257.)

Beitrag zum Studium der Frage der Desmotropie in der Pyridinreihe. Von G. Errera. (Gazz. chim. ital. *1902.* **32**, 1. Vol., 1.)

Ueber Naphthalinsäure und Naphthalimid. Von L. Francesconi und V. Recchi. (Gazz. chim. ital. *1902.* **32**, 1. Vol., 45.)

Ueber Pyromekonsäureäthylester. Von R. Tortorici-Oliveri. (Gazz. chim. ital. *1902.* **32**, 1. Vol., 56.)

Ueber die Esterificirung einiger Säuren durch Phenole. Von M. Bakunin. (Gazz. chim. ital. *1902.* **32**, 1. Vol., 178.)

4. Analytische Chemie.

Analyse der Hochofen- und Generatorgase.

Von A. Wencelius.

In Hochofen- und Generatorgasen sind neben Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd noch Wasserstoff, Methan und Stickstoff zu bestimmen. Zur Probenahme benutzt Verf. den Campredon'schen Apparat, unter Ersatz der Glashähne durch Quetschhähne und Benutzung von Salzlösung als Sperrflüssigkeit, auch in der Bürette. Die Kohlensäure und der Sauerstoff werden wie üblich absorbirt, Kohlenoxyd nur zum Theil; der Rest wird mit dem Wasserstoff und Methan verbrannt.

Die Absorption wird in einem Orsat mit 3 Pipetten, die Verbrennung im Platincapillarrohre vorgenommen. Verf. giebt noch die Berechnung und Beispiele von Analysen an. (Stahl u. Eisen *1902*. **22**, 506.) *u*

Mittheilung über die freie Säure im Superphosphat.

Von J. Ostersetzer.

Besonders frisch hergestellte Superphosphate zeigen beim Titriren mit $\frac{n}{2}$- oder $\frac{n}{10}$-Natronlauge über den Opalescenzpunkt hinaus die Bildung eines $CaHPO_4$-Niederschlages, welcher deutlich bemerkt werden kann, bevor die gegen Lackmus oder *p*-Nitrophenol neutrale Reaction stattfindet. Bei Verwendung von Dimethylamidoazobenzol, Methylorange oder Alizarinsulfosäure als Indicatoren treten Zwischenfärbungen auf zwischen dem Opalescenzpunkt und Neutralitätspunkt. In Bezug auf die Phosphorsäure hat Berthelot zuerst beobachtet, dass bei der Substitution des ersten Wasserstoffatoms diese Säure wie eine kräftige Säure wirkt, bei der Substitution des zweiten Wasserstoffatoms wie eine schwächere Säure, gleich einer organischen Säure, und bei der Substitution des dritten Wasserstoffatoms wie ein Alkohol. Die verschiedenen Aciditätsgrade lassen sich durch Verwendung von Methylorange, Phenolphthaleïn und Blau C_4B zeigen, entsprechend der Bildung 1-basischen, 2-basischen bezw. 3-basischen Phosphates. Es scheint jedoch, so weit die Vereinigung von Orthophosphorsäure und Kalk in Betracht kommt, dass die erstere unter gegebenen Bedingungen zu einem gewissen Grade lose zu $CaH_4 2PO_4$ gebunden wird, was auf einen möglichen Polymerisationszustand der Phosphorsäure H_3PO_4 hinweist. Durch die Einwirkung von H_3PO_4 auf die rhombischen Täfelchen des Calciumphosphates $CaH_4 2PO_4$ bei normaler Temperatur und im Verhältniss von 6 Mol. $CaH_4 2PO_4$ auf eine Doppelmolekel H_3PO_4 lässt sich nämlich eine Substanz erhalten, welche ganz wie eine chemische Verbindung aussieht. Dieselbe tritt auf, wenn bei 100° 3 Mol. $CaH_4 2PO_4$ in Lösung auf 1 Doppelmolekel H_3PO_4 reagirten. Wenn das normale Salz $Ca_3(PO_4)_2$ mit Phosphorsäure, H_3PO_4, zwecks Bildung von $CaH_4(PO_4)_2$ behandelt wird, so kann man sich vorstellen, dass im ersten Augenblicke ein solcher Ueberschuss an Phosphorsäure, wie oben dargelegt ist, verwendet werden muss, um dem Dissociationsvermögen von Wasser bei 100° auf die Constitution des Tetrahydrocalciumphosphates entgegen zu wirken. Nach dem Abkühlen und Auflösen in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur für analytische Zwecke wird ein Theil jener Phosphorsäure als überschüssige freie Säure auftreten, indem sie einen Rückstand derselben an noch lose gebundener Säure hinterlässt. Es wird vorgeschlagen, die erstere durch eine Zwischenfärbung der Alizarinsulfosäure zu bestimmen; der Farbenwechsel von hell zu schwach Dunkelgelb beim Titriren mit Natronlauge fällt mit dem Opalescenzpunkte zusammen. Julius Wagner schreibt, ebenso wie Bredig und Winkelbach, das Auftreten von Zwischenfärbungen bei Anwesenheit von Phosphaten oder anderen Substanzen der Ionisirung der Indicatoren zu. (Chem. News *1902*. **85**, 195.) *γ*

Ermittelung des Arsens bei Vergiftungsfällen.

Von G. Todeschini.

An mit bestimmten Mengen Arsentrioxyd versetztem Fleisch wurden vom Verf. Vergleichungsversuche angestellt, um nach der Methode von F. Selmi und der von A. Gautier das Arsen abzuscheiden und zu bestimmen. Die von Gautier behauptete Genauigkeit seiner Methode wurde, auch wenn die 1899 von dem Autor selbst vorgeschlagenen Verbesserungen angewendet wurden, nicht bestätigt. Im Mittel verschiedener Versuche konnte nur $^1/_3$ des anwesenden Arsentrioxydes als Arsenspiegel erhalten werden, und $^2/_3$ gingen verloren. Der Verlust findet seine Erklärung in folgender Thatsache. Ein wenig Arsen bleibt in dem kohlenstoffhaltigen Rückstande fest gebunden und kann durch Wasser nicht entzogen werden; beim Erwärmen dieses Rückstandes findet eine partielle Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure statt, und diese verflüchtigt sich leicht. Aus der mit Schwefelwasserstoff zu behandelnden Flüssigkeit lässt sich, vielleicht weil die Zerstörung des organischen Stoffes unvollkommen ist, nicht die ganze Menge des Arsens als Arsentrisulfid niederschlagen, und diese bleibt in der Lösung. Bessere Ergebnisse wurden nach der Methode von Selmi erhalten, indem nur die Hälfte des Arsens verschwand. (Boll. chim. farmac. *1902*. **41**, 185.) *ζ*

Ueber die Methode von Selmi zum Nachweis des Arsens in Vergiftungsfällen.

Von G. Giudice.

Bei der Anwendung der erwähnten Methode bemerkt Verf. auf Grund der Ergebnisse seiner Versuche Folgendes: 1. Wenn Schwefelantimon enthaltende Gummipfropfen oder -röhren bei den Apparaten angewendet werden, wird Antimon in nicht unbeträchtlicher Menge in die abgekühlte Vorlage mit dem Arsentrichlorid fortgerissen, auch wenn die Temperatur des Oelbades, in welches die Retorte und die erste Vorlage eintauchen, nicht 130° übersteigt; die aus dem Destillate erhaltenen angeblichen Arsenspiegel können daher im Ganzen oder zum Theil aus Antimon bestehen. Die Verbindungen der verschiedenen Theile des Apparates sollten daher durch Korkstopfen bewirkt und Gummipfropfen vermieden werden. 2. Enthalten die der Untersuchung unterworfenen Materialien Antimonverbindungen, so geht Antimon nebst dem Arsen in die abgekühlte Vorlage über, wenn nur die Retorte und die Vorlage bis 130° erwärmt werden. 3. Diese Fortführung des Antimons findet nicht statt, und keine Spur desselben ist neben Arsen in der Vorlage auffindbar, wenn die Temperatur des Oelbades 115° nicht übersteigt. 4. Quecksilber- und Zinnverbindungen verursachen keine Störung, da dieselben auch bei 130° nicht mitgerissen werden und in der Retorte bleiben. (Gazz. chim. ital. *1902*. **32**, 1. Vol., 164.) *ζ*

Zur Methodik der Kjeldahlbestimmung.

Von Karl Neuberg.

Zur Zerstörung des bei Aufschluss unter Zusatz von Quecksilber entstehenden Amidomercurisulfates benutzt Verf. Natriumhyposulfit. Dieses hat den Vortheil, dass es in Substanz zugefügt werden kann und daher das Volumen der zu destillirenden Flüssigkeit nicht vermehrt. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. *1902*. **2**, 214.) *sp*

Beiträge zur Unterscheidung von Zuckerarten.

Von E. Votoček.

Zur Unterscheidung der Pentosen (bezw. Methylpentosen) von Hexosen dient deren Umwandlung in Furol (bezw. Methylfurol) bei der Destillation mit Salzsäure. Die nähere Charakterisirung des betreffenden Zuckers geschieht gewöhnlich durch Ueberführung desselben in ein passendes Hydrazon; handelt es sich jedoch um mehrere Zuckerarten, so war es, falls man nur wenig Material zur Verfügung hatte, sehr schwierig zu entscheiden, welcher Zuckerart das ausgeschiedene Hydrazon entspricht. Verf. hat nun gefunden, dass man in den Hydrazonen durch Destillation mit 12-proc. Salzsäure die Zuckercomponenten ebenso genau bestimmen kann, wie in irgend einem anderen Zuckermateriale. Zum Versuche wurden genommen:

							Reaction mit Phloroglucin.
0,33 g	Benzylphenylhydrazon	der	Arabinose	starker	schwarz-grüner	Niederschlag	
0,2 „	„	„	„ Xylose	„	„	„	„
0,3 „	„	„	„ Galaktose		keine Fällung		
0,3 „	„	„	„ Rhamnose	starker	zinnoberrother	Niederschlag	
0,3 „	„	„	„ Rhodeose (aus Jalapin)	„	„	„	
0,3 „	„	„	„ Rhodeose (aus Convolvulin)	„	„	„	

Es wurden jedes Mal 180 ccm Flüssigkeit abdestillirt. Die Empfindlichkeit dieser Probe wird noch erhöht, wenn man das erste Destillat einer Concentrirungs-Destillation mit Kochsalz unterwirft; so hat man noch 0,06 g Methylphenylhydrazon der Methylpentose entdecken können. Zur qualitativen Bestimmung von Methylfurol neben Furol benutzt Verf. das Resorcin, welches mit Furol ein graues Resorcid bildet, das die carminrothe Farbe des Methylfurolresorcides nicht deckt, was bei der Anwendung von Phloroglucin der Fall ist. (Chem. Listy *1902*. **26**, 122.) *jc*

Ueber die Osazonprobe zum Nachweis von Zucker im Harn.

Von F. Eschbaum.

Die Fischer'sche Osazonprobe ist die idealste Reaction zum Nachweise des Zuckers, da er in eine chemisch und physikalisch gut charakterisirte Verbindung übergeführt wird, aus welcher er jeder Zeit als reiner Traubenzucker abgeschieden werden kann. Die Ausführung ist folgendermaassen vorzunehmen: 5 Tropfen Phenylhydrazin, 20 Tropfen Eisessig und 50 Tropfen Harn werden in einem Reagircylinder genau 1 Min. gelinde gekocht, dann mit 25 Tropfen Natronlauge versetzt, noch einmal aufgekocht und ruhig stehen gelassen. (Die Mischung muss sauer reagiren, eventuell muss man noch 1—2 Tropfen Essigsäure zusetzen.) Zur Tropfendosirung ist das Tropfglas TK oder der Tropfstab TE mit 5 mm Abtropffläche zu nehmen. Bei Anwesenheit von Zucker — noch bei 0,01 Proc. — scheidet sich das Osazon in Form wohlausgebildeter charakteristischer, büschelförmiger, gelber Nadeln aus. Eventuell ist mikroskopisch zu betrachten. (Apoth.-Ztg. *1902*. **17**, 280.) *s*

Zur Methodik der quantitativen Indicanbestimmung.

Von H. Strauss.

Das Princip des Verfahrens ist eine colorimetrische Bestimmung durch Verdünnung des in bekannter Weise gebildeten und mit Chloroform ausgeschüttelten Farbstoffs bis zur Uebereinstimmung mit einer Testlösung, welche 1 mg reines Indigotin in 1000 ccm enthält. Zur Ausführung werden 20 ccm Harn mit 5 ccm 20-proc. Bleizuckerlösung gefällt, in einem mit Graduirung versehenen Schütteltrichter 10 ccm des Filtrates (entsprechend 8 ccm Harn) mit Obermayer's Reagens auf 20 ccm aufgefüllt, dann mit 5 ccm Chloroform so oft ausgeschüttelt, bis die letzte Portion farblos ist. Von den gesammelten Extracten werden 2 ccm mit Choroform so lange verdünnt, bis die Farbe derjenigen der Testlösung gleicht. Wurden zur Ausschüttelung x, zur Verdünnung y ccm Chloroform gebraucht, so ist $x.\frac{y}{2}$ der Chloroformwerth, aus dem sich die Indigomenge berechnen lässt. (D. med. Wochenschrift *1902*. **29**, 299.) *sp*

Die Bestimmung von Lithiumoxyd im Lepidolith. Von W. J. Schieffelin und W. R. Lamar. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902*. **24**, 392.)

Studien über die Trennung von Nickel und Kobalt. Von Francis Beltzer. (Rev. génér. Chim. pure et appl. *1902*. **5**, 179.)

Die Bestimmung des Titans. Von Geo. B. Waterhouse. (Chem. News *1902*. **85**, 198.)

7. Pharmacie. Pharmakognosie.

Ueber die Zusammensetzung des Somnals.

Von F. J. Homeyer.

Das seiner Zeit von Radlauer in den Arzneischatz eingeführte Somnal sollte nach Angabe der Lehrbücher keine chemische Verbindung, sondern nur eine einfache Lösung von Chloralhydrat und Urethan in Alkohol sein. Die Untersuchung Homeyer's hat nun jedoch ergeben, dass Somnal eine alkoholische Lösung von Chloral-Urethan $CCl_3.CH(OH)NHCOO.C_2H_5$ ist. Das Chloral-Urethan schmilzt bei 103°, und Prof. Thoms hat dasselbe durch Schmelzpunktsbestimmung und Elementaranalyse bestätigt. Eine einige Wochen alte Mischung von molecularen Mengen Chloralalkoholat und Urethan mit Alkohol liefert nach kräftigem Schütteln mit Wasser einen reichlichen Niederschlag von Chloral-Urethan. (D. pharm. Ges. Ber. *1902.* **12**, 169.) *s*

Opium-Prüfung.

Von A. B. Stevens.

Verf. empfiehlt zur Prüfung des Opiums folgende Methode. Man verreibt 4 g Opium als feines Pulver in einem Mörser mit 2 g frischem Calciumoxyd und 10 g Wasser, bis ein einheitliches Gemisch entsteht. Man giebt 19 ccm Wasser zu und rührt während ½ Std. häufig um. Es wird durch ein Filter von etwa 10 cm Durchmesser filtrirt, und man bringt genau 15 ccm in eine 60 ccm-Flasche. Hierzu setzt man 4 ccm Alkohol und 10 ccm Aether, worauf man das Gemisch durchschüttelt. Sodann werden 0,5 g Ammoniumchlorid zugegeben. Man schüttelt während ½ Std. gut und häufig durch und setzt das Gemisch 12 Std. lang an einen kühlen Ort. Man entfernt den Stopfen und hebt ihn für die weitere Verwendung auf. Hiernach giesst man die Aetherschicht auf einen kleinen Trichter, dessen Abflussrohr mit einem Stück Watte bedeckt ist. Die Flasche spült man mit 10 ccm Aether nach. Ohne zu versuchen, alle Krystalle aus der Flasche zu entfernen, wäscht man die Flasche nebst Inhalt des Trichters mit morphinhaltigem Wasser, bis die Waschwässer farblos sind. Wenn die Krystalle abgetropft sind, stellt man den Trichter in die Flasche, welche die anhaftenden Krystalle enthält, und mit einem kleinen Glasstab löst man die Watte vom Trichter ab und spült die Krystalle in die Flasche mit 12 ccm $\frac{n}{10}$-Schwefelsäure. Man bringt die Watte in die Flasche, korkt zu und schüttelt, bis die Krystalle alle gelöst sind. Man spült Kork und Trichter mit Wasser ab und titrirt den Ueberschuss an Säure mit $\frac{n}{10}$-Kaliumhydroxyd. Die Anzahl ccm $\frac{n}{10}$-Säure, welche vom Morphin verbraucht ist, giebt mit 1,5038 multiplicirt den Procentgehalt des erhaltenen Morphins. Zu dieser Zahl addirt man 1,12 für das in der Lösung verbliebene Morphin. (Pharmaceutical Arch. *1902.* **5**, 41.) *γ*

Ueber den Zucker der Mahwa-Blüthen.

Von Edmund O. von Lippmann.

Verf. hat einen ihm von Apotheker Steudemann übergebenen, durch Ausziehen frisch gefallener Mahwa-Blüthen mit Weingeist und allmäliches Eindunsten des Extractes dargestellten Sirup untersucht. Derselbe bestand aus einer oberen Schicht von schwach säuerlichem, blassgelbem, sehr concentrirtem Sirup und einem einzigen spiegelklaren, völlig durchsichtigen Stücke krystallisirten Zuckers, der sich als Invertzucker erwies. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1448.) *β*

I. Eine Untersuchung des in den Samen von Lindera Benzoin enthaltenen fetten Oeles.

II. Laurinsäure und einige ihrer Derivate.

Von Charles E. Caspari.

Lindera Benzoin, auch bekannt als Benzoin odoriferum und Laurus Benzoin ist ein bis 20 Fuss hoher, häufig viel niedrigerer Strauch in den Vereinigten Staaten von Amerika. Das Oel aus seiner Rinde und seinen Zweigen hat den Geruch des Wintergreen-Oeles, siedet zwischen 170 und 300°, hat das specifische Gewicht 0,923 und enthält 9—10 Proc. Salicylsäuremethylester. Das Oel aus den Beeren enthält ca. 4 Proc. eines camphorartigen Oeles und vom specif. Gewicht 0,850—0,855; es siedet von 160—270°. Die Blätter enthalten ca. 0,3 Proc. eines Oeles, welches Lavendelgeruch und das specif. Gewicht 0,888 besitzt. Besonders untersucht wurde das Oel aus den Beeren. Das daraus isolirte fette Oel oder Fett besteht aus einem Gemisch aus Glyceriden der Caprin-, Laurin- und Oleïnsäure. Die Laurinsäure findet sich in der grössten Menge vor. Diese wurde besonders untersucht, und Verf. stellte einige Derivate derselben dar, so das Chlorid, das Amid, das Anilid und das *o*-Toluidid, ferner das laurinsaure Baryum, Strontium, Calcium, das saure Magnesiumsalz, das Zinksalz, Kupfersalz, Bleisalz, Mangan- und Kobaltsalz. (Amer. Chem. Soc. *1902.* **27**, 291.) *γ*

Ueber Aschengehalte von Drogen aus dem Pflanzenreiche. Von R. Hauke. (Ztschr. österr. Apoth.-Ver. *1902.* **40**, 473.)

8. Physiologische, medicinische Chemie.

Untersuchungen über das Fibrinferment der Milch.

Von J. Bernheim-Karrer.

Im Gegensatze zu Moro und Hamburger fand Verf., dass nicht nur Frauenmilch, sondern auch Kuhmilch durch menschliche Hydrocelenflüssigkeit zum Gerinnen gebracht wird. Nur ist dies bei letzterer weniger regelmässig und meist etwas schwächer der Fall. Durch Erwärmung auf 58—59° oder auf 65° wurde die Wirkung der Frauenmilch geschwächt, aber nicht vernichtet, die der Kuhmilch eher erhöht. Es scheint danach, dass die in beiden Milcharten vorhandenen Fibrinfermente verschieden sind. Dafür spricht ferner, dass ein in üblicher Weise erzeugtes, die Wirksamkeit der Frauenmilch aufhebendes oder wenigstens sehr wesentlich schwächendes Antiserum der Kuhmilch gegenüber wirkungslos blieb. Es ergab sich ferner, dass auch in normalem Serum bereits Antikörper gegen das Fibrinferment vorhanden sein können. (Centralbl. Bakteriol. *1902.* **31**, 388.) *sp*

Ueber die chemische Natur des Pepsins und anderer Verdauungsenzyme.

Von H. Friedenthal und S. Miyamota.

Wenn die früheren Untersuchungen der Verf. auch dafür sprachen, dass die Verdauungsenzyme in Gestalt sehr complicirt gebauter Verbindungen vom Organismus abgeschieden werden, blieb doch die Frage offen, ob alle Componenten dieser Riesenmolekeln bei der Enzymwirkung nothwendig oder betheiligt sind, oder ob es gelingen würde, bei der Spaltung des Ausgangsmateriales noch wirksame Enzyme zu erzielen. Die Verf. haben nun festgestellt, dass es in der That gelingt, sowohl beim Pepsin, als auch beim Trypsin und beim Invertin, bei Erhaltung der enzymatischen Wirksamkeit, Präparate darzustellen, bei denen das Ausbleiben der Orcinreaction das Fehlen der Nucleïnsäurecomponenten beweist, während das Ausbleiben der für die Eiweisskörper charakteristischen Farbenreactionen auch die Abwesenheit einer Eiweisscomponente sicherstellt. Dieser Befund zeigt auf's Neue, dass die vom Organismus abgeschiedenen Enzyme complicirter zusammengesetzt sein müssen als die bekannten Nucleoproteïde, da sie ausser der Nucleïnsäure- und der Eiweisscomponente noch eine dritte Kette von unbekannter Zusammensetzung enthalten, welche gerade die Trägerin der Enzymwirkung sein muss. Die gereinigten Enzyme enthalten bedeutend weniger Asche als das Ausgangsmaterial und gehören nach dem Ergebniss von Dialysirversuchen immer noch zu den colloiden oder zum Mindesten zu hochmolecularen Verbindungen, welche sorgfältig gedichtetes Pergamentpapier nicht zu durchdringen vermögen. Ueber die chemische Natur dieser wirksamen Componente des im Magensaft und anderen enzymhaltigen Lösungen vorhandenen Nucleoproteïdes müssen erst weitere Untersuchungen Aufschluss geben; nach den jetzigen Untersuchungen schon ist es aber nicht angängig, die Enzymwirkung aus den Eigenschaften von Eiweisskörpern herzuleiten und zu erklären. (Centralbl. Physiol. *1902.* **15**, 785.) *ω*

Ueber die Verseifbarkeit einiger Säureamide und Säureanilide durch Fermente.

Von M. Gonnermann.

Da die Einwirkung von Fermenten auf Säureamide und Säureanilide noch gar nicht studirt worden ist, so hat Verf. in dieser Richtung Versuche angestellt, und zwar mit thierischen und pflanzlichen Enzymen, sowie mit Histozymen, an deren Stelle der Einfachheit wegen zerkleinerte thierische Organe verwendet wurden. Es sollte geprüft werden mit: 1. thierischen Fermenten: a) Enzymen: Pepsin, Trypsin, Ptyalin; b) Histozymen: Leber, Niere; 2. pflanzlichen Fermenten: Invertin, Maltin, Emulsin. Von Amiden wurden verwendet: Formamid, Acetamid, Oxamid, Succinamid, Benzamid, Salicylamid, denen sich einige Anilide: Formanilid, Acetanilid, Oxanilid, Benzanilid anschlossen. Die Ergebnisse der Untersuchungen hat Verf. in folgender Tabelle zusammengestellt:

Säureamide und Säureanilide	Pepsin	Trypsin	Ptyalin	Leber (Schaf)	Niere (Schaf)	Invertin	Maltin	Emulsin
Formamid	—	—	—	+	+	—	—	—
Acetamid	—	+	—	+	—	—	—	+
Oxamid	—	—	—	—	—	—	—	—
Succinamid	—	—	—	+	—	—	—	—
Benzamid	—	—	—	+	+	—	—	—
Salicylamid	—	—	—	—	+	—	—	—
Formanilid	+	+	—	+	+	—	—	+
Acetanilid	+	+	—	—	—	—	—	—
Oxanilid	—	—	—	—	—	—	—	—
Benzanilid	—	—	—	—	+	—	—	—

(Arch. Physiol. *1902.* **89**, 493.) *ω*

Zur Kenntniss der Oxalsäurebildung durch Bakterien.

Von Friedrich Banning.

Durch Zopf ist die Fähigkeit zur Oxalsäurebildung bereits bei 7 Essigbildnern nachgewiesen worden. Verf. hatte sich die Aufgabe gestellt, 1. andere Oxalsäurebildner zu finden, 2. festzustellen, aus welchen organischen Verbindungen durch die Spaltpilze Oxalsäure gebildet werden kann. Zur Lösung der ersten Aufgabe bot sich zunächst der schon von Zopf beschrittene Weg, solche Bakterien zu prüfen, von denen bereits

sonstige Oxydationswirkungen bekannt sind. Hier erwiesen sich als Oxalsäurebildner Bacterium industrium Henneberg, Bacterium oxydans Henneberg und Thermobacterium aceti Zeidler. Die übrigen bekannten Arten, welche der Prüfung unterzogen wurden, ergaben negative Resultate. Dagegen wurde eine Anzahl neuer Arten isolirt, denen gleichfalls das Vermögen, Oxalsäure zu bilden, zukommt. Es sind dies Bact. acidi oxalici (aus dem sauren Schleimfluss einer Eiche), Bact. Monasterium (aus dem Stadtgraben zu Münster i. W.), Bact. diabeticum (aus diabetischem Harn), Bact. Dortmundense (aus Dortmunder Bier), Bact. parvulum (aus normalem Harn). Als Nährboden diente dabei eine Mischung mit 7 Proc. Gelatine (bezw. 1 Proc. Agar), 1 Proc. Pepton, 1 Proc. Fleischextract, 2 Proc. Dextrose, der die durch das Fleischextract bedingte saure Reaction belassen wurde. Das Material wurde auf die schräg erstarrte Fläche ganz oberflächlich geimpft und mindestens 14 Tage bei 22° belassen. Analog zusammengesetzt war der Nährboden zur Ermittelung der für die Oxalsäurebildung geeigneten organischen Substanzen, welche dann lediglich an die Stelle der Dextrose traten. Nur für wenige Arten, welche aus den Bestandtheilen des Fleischextractes Oxalsäure zu bilden vermögen, wurde dann eine 0,3 Proc. Monokaliumphosphat und 0,2 Proc. Magnesiumsulfat neben wenig Kalk enthaltende Nährlösung benutzt. Von Kohlenhydraten gaben nur Stärke, Inulin, Glykogen und Gummi arabicum niemals zur Oxalsäurebildung Anlass, von Alkoholen der Methyl-, Propyl-, Butyl-, Amylalkohol und Dulcit. Von Fettsäuren gaben Ameisen-, Propion-, Butter-, Baldrian-, Bernstein-, Aepfel-, Wein-, Citronensäure durchweg negative Resultate, ebenso Glykokoll, Sarkosin, Leucin, Harnstoff, Harnsäure und deren Derivate, sowie die aromatischen Säuren. Die übrigen geprüften Substanzen verhalten sich gegen die einzelnen Bakterienarten vielfach verschieden. Zum Schlusse folgt eine kurze Beschreibung der neuen Arten, sowie eine Tafel, welche das Aussehen oxalsäurebildender Colonien zeigt. (Centralbl. Bakteriol. *1902*. [II] **8**, 395, 425, 453, 520, 556.) *sp*

Die Verbindungen von Eiweisskörpern mit Metaphosphorsäure.

Von Ernst Fuld.

Durch Versetzen mit 10-proc. Lösung von glasiger Phosphorsäure, in welcher auf Grund von Leitfähigkeitsbestimmungen Hexametaphosphorsäure angenommen wird, werden aus Lösungen von krystallisirtem Serumalbumin, krystallisirtem Ovalbumin und Caseïn Niederschläge gewonnen, welche bei genügendem Ueberschuss des Fällungsmittels constanten Phosphorgehalt besitzen. Es wird im Anschluss daran das Verhalten von Metaphosphorsäure gegen verschiedene Albumosepräparate beschrieben. Die Eiweissmetaphosphate werden durch Pepsin wie durch Trypsin in normaler Weise verdaut. Gegen eine nähere Verwandtschaft derselben mit Pseudonucleïnen spricht ausser den schon von anderer Seite angeführten Gründen, welche bestätigt werden konnten, der Umstand, dass die Abspaltung der Phosphorsäure schnell und quantitativ erfolgt, wenn die Niederschläge ohne jeden Alkalizusatz mit Wasser gekocht werden. (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. *1902*. **2**, 155.) *sp*

Ueber die Constitution der Pankreasproteïd-Pentose.

Von Carl Neuberg.

Das Nucleoproteïd des Pankreas, welches dem Verf. als Ausgangsmaterial diente, enthält ziemlich reichlich eine Pentose. Diesen Zucker des Pankreas-Proteïdes konnte Verf. jetzt durch Umwandlung in *l*-Xylonsäure in eindeutiger Weise als *l*-Xylose kennzeichnen, als dasselbe Kohlenhydrat, das auch im Pflanzenreiche weit verbreitet ist. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 1467.) *β*

Die Diagnose der Pentosurie.

Von Manfred Bial.

Es ist dem Verf. gelungen, die bekannte Orcinreaction in Ausführung und Empfindlichkeit erheblich zu verbessern, indem er, um die Abspaltung des die Färbung mit Orcin hervorrufenden Körpers zu erleichtern, der Salzsäure Sauerstoff übertragende Salze zusetzt. Am geeignetsten erwies sich Eisenchlorid. Das „Pentose-Reagens" besteht aus 1—1,5 g Orcin auf 500 g rauchende Salzsäure und 25—30 Tropfen 10-proc. Eisenchloridlösung (die Menge derselben muss auf das Testobject genau eingestellt sein). Mit diesem Reagens braucht man den Harn nur bis zum Auftreten der ersten Blasen zu erhitzen, um eine schöne, in Amylalkohol mit dem charakteristischen Absorptionsspectrum lösliche Grünfärbung zu erhalten. Auch die Abspaltung der Glykuronsäure und demgemäss die von ihr bedingte Orcinreaction lässt sich in ähnlicher Weise erleichtern, so dass man diesen Bestandtheil auch in normalem Harn leicht nachweisen kann. Hierzu sind aber grössere Mengen Eisenchlorid erforderlich. Verf. nimmt auf 2—3 ccm Harn eine Messerspitze Orcin, 4—5 ccm rauchende Salzsäure und 1—2 Tropfen 10-proc. Eisenchloridlösung. (D. med. Wochenschr. *1902*. **28**, 253.) *sp*

Ueber den Einfluss des Formaldehyds auf den Nachweis normaler und pathologischer Harnbestandtheile.

Von M. Jaffe.

Die vorliegende Studie ist besonders deshalb wichtig, weil Formaldehyd vielfach zur Conservirung von Harnproben benutzt wird. Harnstoff wird, wie schon May zeigte, durch Formalin, besonders bei Gegenwart von Salzsäure, ausgefällt. Quantitativ ist die Ausscheidung nicht, aber zum Nachweise von Harnstoff sehr geeignet, da sie bei 0,25-proc. Harnstofflösung noch sehr deutlich eintritt. Harnsäure und ihre Salze, so weit sie als Sedimente vorhanden sind, gehen in Lösung, indem sich wahrscheinlich die leicht lösliche Oxymethylenharnsäure bildet. Kreatinin und Kreatin erleiden bei Zimmertemperatur keine Veränderung, ebenso wenig Urobilin. Indican ist dagegen nach Einwirkung selbst geringer Mengen Formaldehyds nicht mehr nachweisbar. Acetaldehyd wirkt ebenso, aber erst bei stärkerem Zusatz. Eiweiss wird nur durch grössere Mengen Formaldehyd, 2 Proc. und mehr, ungerinnbar. Traubenzucker wird durch Formalin nicht verändert. Nur kann die Wirkung des letzteren auf Kupferoxyd geringe Mengen Zucker vortäuschen. Gährung ist natürlich bei Gegenwart des Aldehyds ausgeschlossen. Pentosen und Glykuronsäure sind bei Gegenwart von Formaldehyd nach den üblichen Methoden nicht nachweisbar. Der Nachweis von Aceton wird nicht gehindert, wohl aber der von Acetessigsäure. Gallenbestandtheile: Bilirubinhaltiger Harn liefert bis einige Stunden nach Zusatz von Formalin die Gmelin'sche Reaction unverändert, färbt sich aber allmälich von selbst grün. Das Bilirubin scheidet sich, im Gegensatze zu den anderen Farbstoffen des Harnes, mit dem Harnstoffniederschlage ab, und durch Ausziehen mit Alkohol wurde daraus eine grüne Lösung mit den Eigenschaften des Biliprasins erhalten. Gepaarte Gallensäuren liefern die Pettenkofer'sche Reaction bei Gegenwart von Formaldehyd nicht, wahrscheinlich, weil dieser auf das Furfurol einwirkt. Zur Conservirung des Harnes für Untersuchungszwecke erscheint danach Formaldehyd durchaus ungeeignet. (Therapie Gegw. *1902*. **4**, 158.) *sp*

Ueber die Verwendbarkeit des Dymals in der Chirurgie.

Von Jac. Munk.

Das Dymal wird bei der Herstellung der Auerstrümpfe, die bekanntlich aus Didym, Cerium und Lanthan bestehen, als Nebenproduct gewonnen. Es besteht aus salicylsaurem Didym von der chemischen Formel $Di_2(C_6H_4OH.COO)_6$. Das Präparat, welches die Vereinigten Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., in den Handel bringen, ist ein feines, dem Amylum ähnliches, röthlichweisses Pulver. Die Eigenschaften des Dymals als Wundmittel bestehen hauptsächlich darin, dass dasselbe ungiftig ist, auf granulirende Wunden gestreut, dieselben nicht reizt und nicht verklebt, die Eitersecretion beschränkt, austrocknend und antiseptisch wirkt. Kleinere Verletzungen, wie sie bei Handwerkern häufig vorkommen, vernarben rasch. Es ist ein bequem anzuwendendes Verbandmittel und billig. (Nach einges. Sep.-Abdr. aus der Aerztl. Central-Ztg., Wien *1902*. **15**, No. 13.) *c*

Untersuchungen über Rhodanverbindungen. III. Mittheilung.

Von G. Treupel und A. Edinger.

Im Anschluss an die bei Hunden beobachtete Herabsetzung der Acidität des Harnes durch Darreichung von Rhodannatrium wurden zwei Versuchsreihen an Menschen angestellt, bei welchen täglich Acidität, Harnstoff, Harnsäure und Phosphorsäure, sowie die Rhodanreaction im Speichel und Harn, vereinzelt in den verschiedenen Perioden der Gesammtstickstoff bestimmt wurden. Es ergab sich, dass Mengen von 0,3—0,5 g Rhodannatrium von Menschen sehr gut vertragen werden, und dass es durch fortgesetzte Darreichung desselben gelingt, die Acidität des Harnes beträchtlich herabzusetzen. Damit geht eine Verminderung der Harnsäure- und Phosphorsäureausscheidung im Harne einher. (Münchener medicin. Wochenschr. *1902*. **49**, 563.) *sp*

Ueber *p*-Amidobenzoësäureester als locales Anästheticum.

Von Carl von Noorden.

Der Ester ist bereits 1890 von E. Ritsert entdeckt und als Localanästheticum erkannt worden, fand aber damals, weil in Wasser schwer löslich, keine Beachtung. Nachdem in neuerer Zeit der Werth gerade der unlöslichen Anästhetica erkannt worden ist, wurden die Versuche mit dieser Substanz von Neuem aufgenommen, und dieselbe wird von den Höchster Farbwerken unter der Bezeichnung „Dr. Ritsert's Anästhesin" fabrikmässig hergestellt. Pharmakologische Untersuchungen von Binz und Kobert erwiesen den Ester, der in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Spiritus, Aether, Chloroform, Aceton, Fetten und Oelen sehr leicht löslich ist, als einen in mässigen Mengen ungiftigen Körper. Die durch zwei Jahre fortgesetzten Versuche des Verf. erwiesen ihn als in den meisten Fällen sehr wirksames Linderungsmittel für Schmerz und Juckreiz. Vor dem Orthoform hat er besonders das völlige Fehlen von Reizwirkungen voraus. (Berl. klin. Wochenschr. *1902*. **39**, 373.) *sp*

Ueber die Wirkung des Hedonals auf den Thierkörper.

Von S. P. Lampsakow.

Seine Beobachtungen fasst Verf. folgendermaassen zusammen: Das Hedonal wirkt etwa 4 Mal stärker als das Aethylurethan. Bei verschiedenen Operationen kann das Hedonal in grösseren Mengen als Narkoticum gereicht werden, in kleinen Gaben aber vor dem Chloroformiren zur Erleichterung und Verbesserung der Chloroformnarkose. Bei Bleichsüchtigen und schwachen Personen, auch mit Herzleiden behafteten, kann das Hedonal gefahrloser als Chloralhydrat genommen werden. Hedonal kann sowohl innerlich, als auch als Klysma angewendet werden, doch nicht subcutan. (Russki Wratsch *1902*. **1**, 534.) *a*

Urosin.

Dieses neue Mittel gegen Gicht besteht aus chinasaurem Lithium und wurde von Dr. J. Weiss in Basel zuerst in den Arzneischatz eingeführt. Es hat hervorragende Stellung in der Therapie der Gicht und harnsauren Diathese gewonnen. Das Urosin wird von den Vereinigten Chininfabriken Zimmer & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. als Urosin-Tabletten, Urosin effervescens, Urosin 50-proc., Urosin crystallisatum und als Urosin-Kalk-Stahlwasser in den Handel gebracht. (Nach eingesandtem Original.) *c*

Toxicität des Morphins und seiner gebräuchlichen Derivate. Herzgefässwirkung des Peronins.

Von A. Mayor.

Um die Wirkung der Präparate zu studiren, lässt Verf. schwache, isotonisch gemachte Lösungen derselben in die Ohrvene von Kaninchen eintreten, während zugleich die Phänomene der Atmung, des Pulses und des Blutdruckes registrirt werden. Die hierbei zu beobachtenden Erscheinungen, verglichen mit den entsprechenden Wirkungen beim Menschen, lassen den Schluss zu, dass eine Substanz aus der pharmakodynamischen Familie des Morphins für den Menschen um so gefährlicher ist, je bedeutender und schneller in der ersten Periode des Versuches das Sinken der Curven für Puls, Blutdruck und besonders für die Atmung ist. Hiernach erscheint Heroin bedenklicher als Morphin, Codeïn aber und besonders Dionin weit weniger gefährlich, was in Uebereinstimmung mit den praktischen Erfahrungen steht. Als höchst bedenklich aber erscheint das Peronin, dessen besondere Vorzüge bei Bekämpfung des Hustens die Gefahr nicht aufwiegen, und das deshalb ausser Verwendung bleiben sollte. (Les nouv. remèdes *1902.* **18**, 169.) *sp*

Ueber Fortoin.

Von J. Zajaczkowski.

Das Fortoin ist Formaldehydcotoin und stellt ein Pulver gelber Krystalle dar, ist geruchlos und von zimmtähnlichem Geschmacke, leicht löslich in Alkalien, Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser und löslich in Salzsäure. In Folge seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften unterscheidet es sich in seiner Wirkung auf den Thierkörper wenig vom Cotoin, theilt aber mit demselben nicht den unangenehmen Geschmack. 3 g können noch unbeschadet genommen werden; doch wendet Verf. 0,2—0,5 g 3 Mal an. Gute Erfolge wurden bei Darmleiden erhalten, doch liessen diese bei acuten Katarrhen und Darmtuberkulose zu wünschen übrig. (Russki Wratsch *1902.* **1**, 426.) *a*

Localisation und Bedeutung der Alkaloide in den Pflanzen. Von Th. Bokorny. (Pharm. Central-H. *1902.* **43**, 231.)

Ueber das specifische Gewicht des Zellsaftes und seine Bedeutung. Von G. von Walck. (Apoth.-Ztg. *1902.* **17**, 293, 301.)

Ueber den Gehalt des Organismus an gebundenen Pentosen. Von Georg Grund. (Ztschr. physiol. Chem. *1902.* **35**, 111.)

Zur Frage der Kohlenhydrat-Zerlegung durch thierische und pflanzliche Fermente oder Enzyme. Von W. N. Clemm. (Arch. Physiol. *1902.* **89**, 517.)

Zur Alexinfrage. Von A. P. Fokker. (Centralbl. Bakt. *1902.* **31**, 524.)

Untersuchung einiger bei der Verwesung pflanzlicher Stoffe thätiger Sprosspilze. Von Oskar Bail. (Centralbl. Bakteriol. *1902.* [II] 8, 567.)

9. Hygiene. Bakteriologie.

Ueber die vermehrte Widerstandsfähigkeit von Bakterien in Milch bei Pasteurisirung im Contact mit der Luft.

Von H. L. Russell und E. G. Hastings.

Wie die Verf. sowie Th. Smith bereits für den Tuberkelbacillus constatirt haben, so wurde auch für eine andere, in der Milch vorkommende und relativ wärmebeständige Art festgestellt, dass die Abtödtung in offenen Gefässen schwerer erfolgt als in geschlossenen. Bei letzteren erfolgte sie in Milch wie in anderen Flüssigkeiten bei ca. 76° C., während in offenen Gefässen diese Temperatur nicht genügte. Der Grund liegt, wie schon Smith vermuthete, in der Bildung einer Haut an der Oberfläche. Denn diese Haut wies entwickelungsfähige Bacillen auf, wenn die darunter befindliche Milch bereits steril war, und, wenn die erst gebildete Haut entfernt wurde, erwiesen sich die später gebildeten Häute steril. Dass die niedrigere Temperatur der Oberflächenhaut nicht oder wenigstens nicht ausschliesslich die erhöhte Widerstandsfähigkeit bedingt, liess sich dadurch erweisen, dass diese Haut, in Wasser von entsprechender Temperatur verbracht, worin sie zu Boden sank, ebenfalls noch entwickelungsfähige Keime zurückhielt. Es muss also die Beschaffenheit der Membran die wesentliche Ursache des in praktischer Beziehung sehr wichtigen Verhaltens sein. (Centralbl. Bakteriol. *1902.* [II] 8, 462.) *sp*

Ueber einen neuen aromabildenden Bacillus, nebst einigen Bemerkungen über Reinculturen für Exportbutter.

Von M. Grimm.

Durch die Säuerung des pasteurisirten Rahmes mit Reinculturen von Milchsäurebakterien, die sich besonders in Dänemark vollständig eingebürgert hat, gelangt man zu einer sehr reinen und haltbaren Butter. Dieselbe ist aber wenig aromatisch, und Verf. hält daher Versuche, zugleich mit den Säurebildnern Aromabildner einzuimpfen, für aussichtsvoll, vorausgesetzt, dass diese die Haltbarkeit der Butter nicht beeinträchtigen. Einen hierzu geeigneten Bacillus glaubt er in dem bei mehrjährigen Untersuchungen von Milch und Milchproducten nur zwei Mal von ihm beobachteten Bac. aromaticus lactis gefunden zu haben. Aus der Beschreibung dieser Art interessirt vorwiegend das Verhalten gegen Milch. In derselben wird innerhalb 24 Std. ein starkes angenehmes Aroma hervorgerufen. Ein Theil des Milchzuckers wird zersetzt, wobei unbedeutende Mengen Milchsäure und Alkohol erzeugt werden, ohne dass in den ersten Wochen Coagulation eintritt. Erst nach 4—5 Wochen erfolgt diese, und dann wird auch das fruchtätherartige Aroma durch käseartigen Geruch verdrängt. Das dem pasteurisirten Rahm durch den genannten Mikroorganismus ertheilte Aroma geht auf die daraus hergestellte Butter über, deren Dauerhaftigkeit dabei keine Einbusse erleidet. (Centralbl. Bakteriol. *1902.* [II] 8, 584.) *sp*

Ueber einen die Milch rosa färbenden Bacillus, Bacillus lactorubefaciens.

Von Th. Gruber.

Von den morphologischen Verhältnissen sei nur hervorgehoben, dass der neue Bacillus im Gegensatz zu Bac. lactis erythrogenes peritriche Geisseln besitzt. Auf festen Nährböden wie in Bouillon wächst er ohne ausgesprochene Färbung In Gelatinestichcultur färbt sich der Nährboden unmittelbar unter der Cultur dunkel. In Milch tritt bei 20—22° vom 4. Tage an schwache Rosafärbung auf, die immer mehr zunimmt und schliesslich auch die anfangs grau-weissen Schleimhäute des Bacillus ergreift. Zugleich wird die Milch fadenziehend. Wird der Milch Traubenzucker zugesetzt, so tritt die Rosafärbung viel schneller und intensiver auf. Wird die Milch nach Eintritt schwacher Färbung luftdicht abgeschlossen, so bildet sich die Färbung weiter aus und bleibt, während sie bei Luftzutritt allmälich wieder abblasst, Monate lang erhalten. Die Schleimbildung bleibt aber unter diesen Umständen aus. Bei 6—10° ist nach 4 Wochen deutliche Schleimbildung und saure Reaction vorhanden, während die Farbstoffbildung ganz unterdrückt ist. Bei 34—36° zeigt die Milch innerhalb 4 Wochen keinerlei Veränderung. (Centralbl. Bakteriol. *1902.* [II] 8, 457.) *sp*

Färbemethode für Malariaparasiten.

Von G. Giemsa.

Verf. hat nachgewiesen, dass die Romanowsky-Nocht'sche Chromatinfärbung lediglich durch die Eosinverbindung des Methylenazurs bewirkt wird, und dass dieses auch alle anderen bei der betreffenden Methode auftretenden Differenzirungsfarben hervorruft. Färbung von Malariablut mit reinem Methylenazur und Eosin liefert schon nach wenigen Minuten tadellose Bilder. Der reine Farbstoff, der bisher nur zu einem hohen Preise von den Hoechster Farbwerken hergestellt wurde, wird nach einem vom Verf. ausgearbeiteten Verfahren binnen Kurzem preiswerth erhältlich sein. (Centralbl. Bakteriol. *1902.* **31**, 429.) *sp*

Zur Isolirung der Anaëroben. Von R. Burri. (Centralbl. Bakteriol. *1902.* [II] 8, 533.)

II. Mineralogie. Geognosie. Geologie.

Ueber die im australischen Fledermausguano vorkommenden Mineralien.

Von R. W. Emerson Mac Ivor.

Vor verschiedenen Jahren hat Verf. eine Arbeit veröffentlicht[5]), in welcher er den Fledermausguano beschrieb. Derselbe bildet ausgedehnte Ablagerungen in gewissen Basalthöhlen in der Nähe von Skipton, 30 Meilen südwestlich von Ballarat. Struvit, $MgNH_4PO_4 + 6\,H_2O$, kommt in den feuchten tiefen Lagen des Guanos in der Form von grossen orthorhombischen Krystallen reichlich vor, seltener aber in dem oberen oder trockenen Theile der Ablagerungen. Der Struvit befindet sich bisweilen mit schön ausgebildeten triklinen Krystallen des complexeren wasserhaltigen Ammoniummagnesiumphosphates,

$$Mg_2H_2(PO_4)_2 \,.\, MgH_2(NH_4)_2(PO_4)_2 + 8\,H_2O$$

vergesellschaftet. Hannayit, das wasserhaltige saure Magnesiumphosphat, $MgHPO_4 + 3\,H_2O$, welches Verf. Newberyit genannt hat, und die anderen wohlcharakterisirten Krystalle kommen in den scheinbar älteren oder auf alle Fälle trockeneren Theilen der Ablagerungen vor, welche die weissen undeutlich krystallinischen Nieren enthalten von der annähernden Zusammensetzung des normalen 3-basischen Magnesiumphosphates $Mg_3(PO_4)_2 + x\,H_2O$. Das wässerige Extract des Guanos enthält unter vielen anderen Salzen saures Natriumammoniumphosphat, $NaNH_4HPO_4$. Dittmarit findet sich in kleinen rhombischen durchsichtigen Krystallen vor. Die Zusammensetzung zeigt die etwas aussergewöhnliche Formel $MgNH_4PO_4 \,.\, 2\,Mg_2H_2(PO_4)_2 + 8\,H_2O$. Muellerit ist ein anderes bemerkenswerthes Ammoniummagnesiumphosphat, welches in dem Guano in den älteren und mässig feuchten (mit etwa 18—25 Proc. Wasser) Ablagerungen vorkommt. Er bildet kleine flache Krystalle von etwas undeutlichem Charakter. Die Analyse der Krystalle führte zur Formel

[5]) Chem.-Ztg. Repert. *1887.* **11**, 122; Chem. News *1887.* **55**, 215.

$Mg(NH_4)_2H_2(PO_4)_2 + 4 H_2O$. Die erwähnten kalkartigen Nieren scheinen veränderter Struvit zu sein und zum grossen Theile aus unvollkommen krystallinischem 3-basischen Magnesiumphosphat, $Mg_3(PO_4)_2$ zu bestehen. (Chem. News *1902*. **85**, 181.) *γ*

Die Manganerzlager der Provinz Huelva.

Von Carl Doetsch.

In paläozoischen Schiefern kommen in der Nähe von Eruptivgesteinen Manganerze als Massen oder linsenförmige Lager vor; solche Erzzonen erstrecken sich bis nach Portugal. Die Erze gehen nie in die Tiefe. In der Regel besteht das Erz aus einem Gemenge von Mangancarbonat und Mangansilicat. Die oberen Partien des Lagers bestehen aus Braunstein. Verf. bespricht die Ansichten über die Entstehung der Lager. Er glaubt, dass, da in den Grubenwässern Mangan- und Eisensulfat, Schwefelsäure enthalten ist, noch jetzt neue Carbonate und Silicate unter dem Einfluss dieser Lösungen entstehen. Zum Schluss giebt Verf. noch einen Ueberblick über die Entwickelung der Manganindustrie in jener Provinz und eine Statistik der Manganerzproduction seit 1859. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1902*. **50**, 208.) *u*

Die Geologie der Calinro-Berge (Arizona) und der goldführenden, unter dem Namen Goldberg bekannten Schicht. Von William P. Blake. (Eng. and Mining Journ. *1902*. **73**, 546.)

Edelsteine in den Vereinigten Staaten. (Eng. and Mining Journ. *1902*. **73**, 548.)

Die Kohlenfelder vom Crow's Nest Pass. Von William M. Brewer. (Eng. and Mining Journ. *1902*. **73**, 549.)

12. Technologie.

Zugversuch als Werthmesser für Portlandcement.

Neuerdings legt man bei der Beurtheilung des Cementes mehr Werth auf die Druck- als auf die Zugprobe; es ist festgestellt, dass das Ergebniss des Zugversuches von der Gestalt der Probekörper abhängt, was auf die ungleiche Betheiligung der Zugspannung im Zerreissungsquerschnitt der Zugkörper zurückgeführt werden muss. Namentlich unzuverlässig wird diese Probe, wenn die Körper nicht homogen sind; die Unhomogenität tritt aber mit der Zeit bei den Mörteln ein in Folge äusserer Einwirkungen, besonders der Kohlensäure auf die Oberfläche der Versuchsstücke. Bei den Druckkörpern treten diese Erscheinungen mehr zurück, wenigstens wenn die Höhe der Proben nicht zu sehr von den linearen Abmessungen ihres Querschnittes abweicht. Auch die durch die Handarbeit verursachten Verschiedenheiten bei der Herstellung der Probekörper verursachen Unregelmässigkeiten. Während man früher der Ueberzeugung war, dass Druck zu Zug sich wie 1:10 verhielt, hat man jetzt erkannt, dass dies nicht stichhaltig ist, es kommen Abweichungen von 1:6,4—12,5 vor, und von 106 Cementen zeigten nur 13 annähernd das Verhältniss 1:10. (Thonind.-Ztg. *1902*. **26**, 449.) *τ*

Sandgehalt in Cementziegeln.

Von F. Hart.

Der Sandgehalt in den Cementziegeln beeinträchtigt die Plasticität der Cementrohziegel, aber ein Sand, welcher das 5000-Maschensieb passirt hat, ist bis zu 10 Proc. in der Rohmischung von nicht allzu grosser Bedeutung. Indessen sandhaltige Rohziegel verlangen einen höheren Kohlenverbrauch, wenn ein guter, den Normen entsprechender Cement erbrannt werden soll. Nach dem Verf. ist in diesen Fällen ein 2—3 Proc. höherer Kohlenverbrauch zu erwarten; ebenso tritt leicht ein Zerrieseln ein, wie andererseits ein zu hoher Kalkgehalt oder eine mangelhafte Aufbereitung ein Treiben des frischen, nicht abgelagerten Cementes verursachen kann. (Thonind.-Ztg. *1902*. **26**, 448.) *τ*

Biscuitmassen.

Von H. Hegemann.

An einer Reihe von Massencompositionen bespricht Verf. die Anforderungen, die man an die Porzellanbiscuitmassen stellt, und denen entsprechend die Zusammensetzung der betreffenden Masse gewählt werden muss. Namentlich empfiehlt Verf., dass die Mahlung der Masse äusserst fein sei, um zu vermeiden, dass sich durch zu grosse Porosität in der Muffel auf dem weissen Biscuit unangenehme Farbenausschläge zeigen. Bei den sandreichen Massen ist die Gefahr besonders gross, dass sich in Folge ungenügender Mahlung der Scherben nicht dicht genug brennt. Die Massen mit hohem Kaolin- und niedrigem Quarzgehalt haben feinkörniges, marmorähnliches Gefüge, z. B. eine Masse folgender Zusammensetzung: 50 Gew.-Th. Kaolin, 35 Gew.-Th. Feldspath, 15 Gew.-Th. Quarz; eine besonders standhafte Masse hat die Zusammensetzung 46,25 Gew.-Th. Kaolin, 38,5 Gew.-Th. Feldspath, 15,25 Gew.-Th. Quarz. Die Brenntemperatur dieser Massen liegt bei Segerkegel 12. (Sprechsaal *1902*. **35**, 313.) *τ*

Gewinnung von Glaubersalz und Salpeter im Kaukasus.

Von G.

Im nördlichen Kaukasus werden in der Nähe des Badeortes Kisslowodsk natürliches Glaubersalz und salpeterhaltiges Gestein angetroffen. Das Salpetergestein besteht im Wesentlichen aus einem Dolomit, dessen Schichten von $2^1/_2$ Arschin bis 5 Sashen Mächtigkeit aufweisen. Theils sind diese von Salpeter imprägnirt, theils mit Krusten bis zu 1 cm Höhe bedeckt, die von rein weisser Farbe und krystallinischer Structur auftreten. Der Gehalt des Gesteins an Salpeter schwankt zwischen 4 und 21 Proc. Das Glaubersalz kommt nesterweise vor und hat die Form von Stalaktiten. Es besteht im Wesentlichen aus Thenardit, doch kommen auch wasserhaltige, aber stark verwitterte Salze vor. Die Lager sollen im Frühjahr dieses Jahres abgebaut werden. Der Salpeter soll durch Auslaugen des Gesteins mit heissem Wasser und Auskrystallisiren gewonnen werden. Ob dieser Salpeter jodhaltig ist, ist noch nicht bekannt. — Auch soll sich in der Nähe von Kisslowodsk ein lithographischer Stein finden, der auch noch nicht abgebaut wird. (Rigasche Ind.-Ztg. *1902*. **28**, 60.) *a*

Das Bleiweiss des Handels.

Von Ph. Ludwig.

Verf. untersuchte ein Bleiweiss, über dessen schlechte Deckkraft geklagt wurde, und fand nicht weniger als 90 Proc. Schwerspath. Andere Bleiweiss-Sorten des Handels erwiesen sich mit 32, 40, 50, 75 und 80 Proc. Schwerspath versetzt. (Pharm. Ztg. *1902*. **47**, 336.) *s*

Ueber die Herstellung von Torfkohlebriquettes nach dem Schöning-Fritz'schen Verfahren und einen neuen Weg zur Verwerthung der Torfmoore.

Von M. Glasenapp.

Den Gedanken der Schöning-Fritz'schen Erfindung und die Herstellung der Torfbriquettes beleuchtend, wendet sich Verf. in seinem Aufsatz der ökonomischen Seite des Problems der Verwendung des Torfes zu. Bemerkt sei, dass nach Angaben der „Deutschen Torfkohlengesellschaft" in Berlin-Halensee, die Zusammensetzung der Briquettes, wie folgt, angegeben wird: C 65—68 Proc., H 4,9—6,6 Proc., O 17 bis 19 Proc., hygroskopisches Wasser 3,5 Proc. und Asche 2—3 Proc. In einer dem Verf. zugestellten Probe wurden von S. Kigamianz gefunden: C 63,5, H 4,6, O 25, Asche 6,7 Proc. Verf. ist der Meinung, dass das Problem der Torfgewinnung technisch in vollkommener Weise gelöst sei, die Herstellungskosten dürften aber zu gross sein. In dem Prospect der genannten Gesellschaft sei für Deutschland unter normalen Verhältnissen M 5 pro 1 t angegeben. Zur Herstellung der Briquettes müsste etwa das doppelte Quantum Torf nöthig sein, und zwar dürfte sich der billigere, aber sehr wasserreiche Stichtorf kaum eignen. In der Nachbarschaft Rigas, wo ausgedehnte Torfmoore vorhanden sind, betragen die Kosten für Maschinentorf 6—7 Kop. (loco Fabrik). Mithin würde das Rohmaterial 12—14 Kop. pro 1 Pud kosten, während der Preis von M 5 pro 1 t Briquettes ca. 4 Kop. pro 1 Pud entspricht. Da zu den Kosten des Rohmaterials noch andere Unkosten hinzukommen und die Briquettes nur den Heizwerth geringerer bis mittelguter Steinkohlen haben, der Preis für Steinkohle aber im März 1902 loco Riga 15—16 Kop. pro 1 Pud betrug, so ist Verf. der Meinung, dass die Torfbriquettes mit der Steinkohle nicht concurriren können. Eher sei eine Concurrenz mit Brennholz möglich. Das Pud gutes Birkenholz stellt sich mit allen Unkosten auf 10 Kop. und besitzt nur den halben Heizwerth. Doch dürfte der Preis der Briquettes durch den des Brennholzes regulirt werden. Zum Schlusse erinnert Verf. an den von ihm gemachten Vorschlag zur Verwerthung der Rigaschen Torflager[6]) und glaubt, dass das Verfahren, trotz vieler guter Eigenschaften des Productes, kaum eine Zukunft haben dürfte. (Rigasche Ind.-Ztg. *1902*. **28**, 53.) *a*

Schnablegger's Verfahren, Sägespähne, Torf, Lignit und Braunkohle zu verkoken.

Von F. Toldt.

Das Schnablegger'sche Verkokungsverfahren ermöglicht die Herstellung von hartem, widerstandsfähigem Koks aus Sägespähnen, Torf und Braunkohle, wovon Verf. einige Abbildungen giebt. Die Structur der Probestücke lässt darauf schliessen, dass die Masse in den Oefen geschmolzen war. Ueber das Verfahren selbst wird nur mitgetheilt, dass der zu verkokende Brennstoff vorerst in seiner chemischen Zusammensetzung geändert, dann mit Zusatzstoffen gemengt und der Schmelzung unterworfen wird. Sägespähne dürften ihres geringen Aschengehaltes wegen den billigsten Koks liefern. Die Gestehungskosten von Koks aus Braunkohlen mittlerer Qualität werden für 100 kg Koks auf M 18,70—19,50 angegeben. Der Aschengehalt soll 4—5 Proc. nicht übersteigen. Mit zunehmendem Aschengehalte steigen die Gestehungskosten, sie erhöhen sich bei 5—9 Proc. Asche um 17—34 Pf pro 100 kg Koks. Auch wenn der Zusatzstoff nicht selbst erzeugt wird, steigen die Kosten noch etwas. Ein Ofen erzeugt pro Jahr 450 t. Verf. giebt dann noch die Kosten einer Anlage nach diesem Verfahren. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1902*. **50**, 195.) *u*

Fortschritte in der Gewinnung von Theer und Ammoniak aus den Gasen der Hochöfen und Generatoren.

Eine Gewinnung von Theer und Ammoniak ist nur bei solchen Hochöfen möglich, welche mit roher Kohle betrieben werden, also

[6]) Chem.-Ztg. *1898*. **22**, 239; Rigasche Ind.-Ztg. *1898*. **24**, 109.

z. B. in den schottischen Eisenhochöfen. Bei Betrieb mit Koks geht der Ammoniakgehalt im Gichtgas auf so niedrige Grenze herunter, dass eine Gewinnung ausgeschlossen ist. Ueber die Nebenproductgewinnung aus schottischen Hochofengasen macht Hamilton folgende Angaben. Bereits 1879 zeigten Cosh und Alexander, dass es mit einfachen Mitteln: Kühlung der Gase und Waschen derselben mit Wasser, gelingt, die Nebenerzeugnisse abzuscheiden. Alle Anlagen arbeiten in dieser Weise, nur ist die Ausführung verschieden. Es wird eine Reihe von Verfahren angegeben zur Erzeugung von schwefelsaurem, salzsaurem und kohlensaurem Ammonium, die zum Theil wieder ausser Gebrauch gekommen sind, zum Theil sich nicht recht eingeführt haben. Von Interesse sind Versuche, welche mit englischer Kohle gemacht wurden, die bei Laboratoriumsversuchen und im Gasanstaltsbetriebe gute Ausbeute, bei der Verhüttung im Hochofen unerklärlicherweise aber ganz schlechte Ergebnisse lieferte. Eine grosse Reihe zur Erklärung dieses Verhaltens der englischen gegenüber der schottischen Kohle angestellter Versuche sind angegeben, das Räthsel ist bis heute aber noch nicht gelöst. Der Theer hat nicht die guten Eigenschaften des gewöhnlichen Gastheeres. Die in Schottland erzeugte Gesammtmenge betrug 1900 122000 t, die an Ammoniumsulfat 16559 t. Beim Eindampfen der Waschwässer erhält man eine Masse, welche 30 Proc. Kaliumsalze enthielt. Weiter werden besprochen die Gewinnung von Nebenerzeugnissen aus Generatorgasen, dabei sehr ausführlich der Mond-Process zur Gewinnung eines brauchbaren Generatorgases aus billiger bituminöser Kleinkohle. Ferner die Gewinnung von Theer und Ammoniak aus den Destillationsgasen von bituminösem Schiefer nach Beilby's Mittheilungen. (Stahl u. Eisen *1902.* **22**, 509.) *u*

Ausbrennen von Gasretorten.

Von Th. Hahn.

Verf. ändert das Verfahren von Schmitt[7]) zum Losbrennen des Retortengraphits dahin, dass er Luft und Wasser (statt Dampf) von hinten durch ein einziges Loch von 50 mm Weite in die Retorte einführt. Das Wasser tropft auf einen ausgehöhlten Chamottestein; durch eine in das Retortenmundstück eingebaute Schauluke lässt sich der Vorgang des Ausbrennens verfolgen. (Journ. Gasbeleucht. *1902.* **44**, 30.) *r*

Wirkung von Druckreglern.

Von F. Pannertz.

Der unter Quecksilberverschluss arbeitende Gasdruckregler der „Gesellschaft für Gasspar-Apparate" bewirkte in seinen verschiedenen Formen als Leitungsregler, Einzelflammen- und Zweiflammenregler eine Herabminderung des Gasdruckes im Allgemeinen von 98 auf 30 mm, dem für Glühlicht passenden Druck. Durch zweckmässige Justirung des Reglers gelang es dem Verf., bei nur 15—20 mm Druck aus 1,3—1,5 l Gas 1 Kerze Leuchtstärke zu erzeugen. (Journ. Gasbeleucht. *1902.* **44**, 56.) *r*

Rohrverlegung.

Von Laufer.

Durch den Bergbau bedingte starke Bodenbewegungen stellen an die Gasrohrverlegung in Essen ganz besondere Anforderungen. In einigen Strassen wurden muffenlose Rohre mit Bleiüberschieber verbunden; daneben fanden gusseiserne Muffenrohre mit Rundgummidichtung Anwendung. In Strassen mit Baumpflanzungen wurden die Röhren in gemauerte, leicht zugängliche Canäle verlegt. Seit Erscheinen der Mannesmannröhren (1891) sind 15000 m dieses Materials verlegt worden. Für einen Hauptstrang von 500 mm Weite kamen 1000 m spiralgeschweisster Röhren (Baulänge 10 m) zur Verlegung; die Verbindung erfolgte durch gusseiserne Doppelstopfbüchsen, Dichtung durch Gummi. Für die Gasversorgung der Nachbargemeinde Altendorf wurden 9000 m Röhren aus gleichem Material von 500—300 mm Weite verlegt mit Muffenverbindung und gewöhnlicher Dichtung (Theerstrick und Blei), was sich in einem Vorversuch bewährt hatte. Worüber die Erfahrung fehlt, das ist die Haltbarkeit der Schmiedeeisenrohre. (Journ. Gasbeleucht. *1902.* **44**, 38.)

Zum Schutze der Schmiederohre empfehlen die Mannesmannröhrenwerke heisse Asphaltirung und Jute-Umhüllung gegen mechanische Beschädigung des Asphaltüberzuges. *r*

Ueber die Producte der Fäulniss der Gerste.

Von Joh. Karl Lermer.

Während die beim normalen Weichprocess stattfindende Gasentwickelung aus fast reiner Kohlensäure und Stickstoff bestand, gesellte sich denselben, wenn das Getreide längere Zeit unter Wasser weilt, bald ein brennbares Gas hinzu. Bei Luftabschluss, wie solcher bei der ganz von Wasser bedeckten Gerste besteht, findet keine Keimung statt, es beginnt dagegen ein Absterben des Samens, und ein Fäulnissprocess tritt ein. Verf. suchte die bei diesem Vorgange erzeugten festen und gasförmigen Producte näher festzustellen. Ein Gas nach 4-tägigem Verweilen der Gerste unter Wasser hatte folgende Zusammensetzung: Kohlensäure 92,57 Proc., Stickgas 5,61 Proc., Wasserstoff 0,98 Proc., Grubengas 0,84 Proc. Mit dem weiteren Fortschritte der Fäulniss ändert sich die Zusammensetzung; so bestand ein solches Gas aus 58,88 Proc. Stickstoff, 3,15 Proc. Grubengas und 37,43 Proc. Wasserstoff. Der hohe Gehalt an Wasserstoff giebt eine Bestätigung, dass Buttersäuregährung stattfindet. Diese Säure, sowie Valeriansäure und Essigsäure wurden vom Verf. auch in grösserer Menge bei dem Fäulnissprocess nachgewiesen. Auch beim Faulen von Trebern wurden diese Säuren erhalten. Die Entwickelung der Gase während des Fäulnissprocesses der Gerste ist im Anfang stärker und verlangsamt sich alsdann wieder. (Ztschr. ges. Brauw. *1902.* **25**, 165.) *p*

Die Malzanalyse.

Von Schwackhöfer.

In einem auf der Generalversammlung der Versuchsstation der Wiener Brauerakademie gehaltenen Vortrage werden die heute angewendeten Untersuchungsmethoden des Malzes und die auf diesem Gebiete herrschende Uneinigkeit, sowie die Mittel zur Abhülfe eingehend besprochen. Vortragender fasst seine Ausführungen bezüglich der Malzanalyse in folgenden Sätzen zusammen: 1. Die Verwendung von Feinmehl soll beibehalten bleiben und als maassgebend für die Extractbestimmung gelten. (Als Feinmehl ist ein solches Product zu bezeichnen, von welchem mindestens 90 Proc. durch ein Sieb von ca. 170 Maschen auf 1 qcm gehen.) Nebenher soll auch Grobschrot, wie es die Seckmühle bei der Einstellung auf 25° liefert, untersucht werden, um bessere Anhaltspunkte bezüglich der Aufschliessbarkeit beim Maischprocesse zu gewinnen. 2. Zur Berechnung der Extractausbeute soll wieder die Balling'sche Tabelle für 17,5° C. benutzt werden. 3. Die Zuckerbestimmung im Extracte soll nur auf ausdrückliches Verlangen seitens des Einsenders der Malzprobe ausgeführt werden, da diese Bestimmung für den Handelswerth des Malzes nicht maassgebend ist. 4. Alle übrigen Bestimmungen sollen nach den Vereinbarungen auf dem III. internationalen Congress 1898 vorläufig aufrecht bleiben, doch wären genauere Vorschriften für die Ausführung der einzelnen Bestimmungen auszuarbeiten. 5. Es ist im Interesse sowohl des Käufers als auch des Verkäufers anzustreben, dass Normen für die Beurtheilung des Malzes auf Grund des analytischen Befundes aufgestellt werden. 6. Es ist dringend erwünscht, dass Delegirte aller Brauereiversuchsstationen thunlichst bald zusammentreten, um über die weitere Ausgestaltung und einheitliche Durchführung der Malzuntersuchung schlüssig zu werden. (Allgem. Ztschr. f. Bierbr. u. Malzfabr. *1902.* **30**, 205.) *p*

Käufliches Ammoniakwasser, seine Wirkung auf Eisen, seine Verunreinigungen und Methoden zur Bestimmung derselben. Von J. D. Pennock und D. A. Morton. (Journ. Amer. Chem. Soc. *1902.* **24**, 377.)

13. Farben- und Färberei-Technik.

Zur Kenntniss der Beizfärberei.

Von C. Liebermann.

Im Anschluss an einen Vortrag von E. Noelting auf der letzten Naturforscher-Versammlung[8]) hat Verf. hervorgehoben, dass die Herbeischaffung neuen Materials für die Frage der Beizfärberei erwünscht wäre. Er hat nun verschiedentlich Arbeiten hierzu ausgeführt, bei denen ihm als leitende Grundsätze besonders die folgenden von Wichtigkeit erschienen: 1. Dass derartige Untersuchungen jedes Mal nicht mit dem Handelsproduct angestellt würden, sondern stets nur mit dem chemisch reinen Farbstoff; 2. dass bei den benutzten oxydischen Beizen jedes Mal specieller darauf Rücksicht genommen würde, um welches der beizenden Oxyde es sich handle; 3. dass auch der Grad des Färbevermögens Berücksichtigung fände. Hinsichtlich der beizenden Oxyde bemerkt Verf., dass ein besonders hohes Anfallvermögen — allerdings auch nicht gleichmässig gegen alle Beizfarbstoffe — im Allgemeinen den Elementen: Y, Be, Th, Ce, Zr, Cu zuzukommen scheine, während Zn, Cd, Mn, Sb, Bi, Pb, Sn, Tl ein ziemlich minderwerthiges und Fe, Al, Cr, U ein mittleres zu besitzen scheinen. Die Färbeversuche des Verf. haben im Allgemeinen zu folgenden Schlussfolgerungen geführt. Es giebt: 1. Farbstoffe, welche die gewöhnlichen Beizen (Eisenoxyd und Thonerde, bezw. deren Mischungen) leicht, schnell (in wenigen Minuten) und tief anfärben. Dies sind die früher vom Verf. als beizenfärbend bezeichneten, zu deren typischen Beispielen das Alizarin, die Purpurine, das Rhamnetin, Brasilein, Hämatein, die Dioxyfluoresceïne u. a. gehören (Klasse I). 2. Solche Farbstoffe, welche die gewöhnlichen Beizen nicht oder nur äusserst schwach anfärben, dagegen auf einer Anzahl der von Scheurer, Lauth & Co. hergestellten Beizen noch mehr oder minder stark zur Geltung kommen. Dahin gehören Chrysazin, Anthrarufin, Benzbioxyanthrachinon, Anthrachryson, Chrysophansäure u. a. der bisher als nicht beizenziehend bezeichneten Farbstoffe (Klasse II). Die Farbstoffe der Klasse I besitzen das Maximalfärbevermögen, sie färben ausnahmslos auch den grössten Theil der Scheurer'schen Beizen sehr kräftig an. Der Unterschied der Farbstoffe der Klasse I von denen der Klasse II ist so schlagend, dass eine Verwechselung fast nicht möglich ist. Nur in ganz seltenen Fällen findet man unter den Oxyanthrachinonen solche, welche keine einzige der Scheurer'schen Beizen auch nur spurenweise anfärbten. Doch kann man nach des Verf. Meinung vorläufig von der Aufstellung einer dritten Klasse, von Beizen absolut nicht färbenden Oxyfarbstoffen, absehen.

[7]) Chem.-Ztg. Repert. *1901.* **25**, 294.

[8]) Chem.-Ztg. *1901.* **25**, 860.

— Ganz besonderes Interesse hat Verf. dem Verhalten der drei Farbstoffe Hystazarin, Chinizarin und Anthrachryson zugewendet. Unter Berücksichtigung der hierbei erhaltenen Resultate möchte Verf. die Regel über die Beizfarbstoffe, speciell der Oxyanthrachinone, folgendermaassen ergänzen: Die Orthohydroxyl- (etc.) Verbindungen sind sehr kräftige und gegen alle Beizen äusserst wirksame Beizfarbstoffe. Sie gehören der obigen Klasse I an und können als die eigentlichen Beizfarbstoffe gelten. Andere Hydroxyl- (etc.) Stellungen geben nur sehr schwache oder auf einzelne begünstigte Beizen etwas stärker ziehende Farbstoffe. Sie gehören der Klasse II an. Die färbende Wirkung kann in beiden Fällen durch die Stellung der Hydroxyle zur Chinongruppe verstärkt oder geschwächt werden. (D. chem. Ges. Ber. *1902*. **35**, 1490.) β

Tannindigotin.

Von Camille Kurz.

Die gewöhnliche Methode des Buntätzens der mit Indigo gefärbten Gewebe mit Hülfe von Chromaten, Eiweiss und Lacken bietet Schwierigkeiten und ist mit zahlreichen Uebelständen behaftet. Bei den 1897 und 1898 angestellten Versuchen, ein anderes Verfahren zu finden, gaben die Tanninreserven beachtenswerthe Resultate. Druckt man auf ein weisses Gewebe verdicktes Tannin in genügender Menge und färbt nach dem Trocknen mit Indigo, so bleiben die bedruckten Theile ausgespart (weiss reservirt). Für Buntreserven genügt es, der Weissreserve basische Farbstoffe zuzusetzen. Diese Reserven drucken sich leicht und haben die Lebhaftigkeit und Durchsichtigkeit der basischen Farbstoffe. Die Wirkung des Tannins ist nicht mechanischer, sondern chemischer Natur. Auf Zusatz einer Tanninlösung zu einer Lösung von vollständig reducirtem Indigo wird ein weisses Product gefällt, das Verf. Tannindigotin nennen will. Die Fällung ist glatt und quantitativ, und das Product scheint stets die gleiche Zusammensetzung zu haben. Je nach der Reinheit des Indigos ist es mehr oder weniger gefärbt. Aus synthetischem Indigo wird vollkommen weisses Tannindigotin und nahezu ungefärbtes Waschwasser erhalten. Auf Indigroth und -braun scheint das Tannin nicht einzuwirken. Man erhält eine weisse Paste, die sich in geschlossenen Gefässen nicht verändert und an der Luft sich nur sehr schwer oxydirt. Um die Oxydation zu vollenden, muss man die Paste in einem flachen Gefässe an der Luft anhaltend rühren. Das oxydirte Product (Tannindigo) liesse sich vielleicht zur quantitativen Bestimmung des Indigotins benutzen, giebt aber weniger sichere Resultate als die Anilinmethode. Tannindigotin lässt sich auf Baumwolle nach dem Verfahren von Schlieper & Baum fixiren, giebt aber weniger gute Resultate als Indigo. Auch lässt es sich direct durch Dämpfen fixiren, indem es durch kurzes Dämpfen reoxydirt wird. Mit 25 Proc. Tannindigotin erhält man ein dunkles Blau, mit weniger sehr reine und ausserordentlich echte Blaugraue. (Färber-Ztg. *1902*. **13**, 117.) ϰ

Die Schwefelfarbstoffe im Zeugdruck.

Von Antonio Sansone.

Die Schwefelfarbstoffe nehmen in der Baumwollfärberei bekanntlich schon einen bevorzugten Platz ein, konnten sich aber bisher im Zeugdrucke nicht einbürgern. Nachdem nun die engl. Pat. 17193 (*1900*) und 15414 (*1900*) der Clayton Aniline Co. und Genossen erschienen sind, berichtet Verf. über seine zum Theil zusammen mit Will-Melland, Green und Meyenberg ausgeführten Untersuchungen. Zunächst wurden aus Veranlassung gewisser Beobachtungen bei Appreturversuchen Schwefelfarbstoffe unter Verwendung eines Ueberschusses von Natronlauge bei Gegenwart von Schwefelnatrium in einer mit Dextrin verdickten Farbe gedruckt, engl. Pat. 11386 (*1900*) von Melland und Sansone. Die gleiche Methode ist auch von Cassella für Garndruck empfohlen, was aber dem Verf. nicht bekannt war. Da Kupferwalzen angegriffen wurden, so wurde mit Erfolg mit vernickelten Bronzewalzen gedruckt. Weitere Versuche zeigten, dass weder Schwefelnatrium, noch sonst ein Reductionsmittel nöthig ist, um die Schwefelfarbstoffe zu fixiren, sondern dass diese, wenn frei von Schwefel und anorganischen Schwefelverbindungen, einfach mit einem Verdickungsmittel (Stärke, Gummi, Dextrin etc.) verdickt und durch Natronlauge oder Natriumsilicat stark alkalisch gemacht, mit Kupferwalzen gedruckt und durch Dämpfen fixirt werden können. Das Dämpfen muss auf 20—30 Minuten ausgedehnt werden, kann aber auf 5 Minuten abgekürzt und im Mather-Platt ausgeführt werden, wenn das Gewebe mit einer Glykoselösung getränkt wird, ähnlich wie beim Schlieper-Baum'schen Indigodruckverfahren, das sich dann hiermit verbinden lässt. Die Schwierigkeit liegt im Dämpfen wegen des Fliessens der Farbe, wird sich aber überwinden lassen. Auf mercerisirtem Stoffe wurden mit den Producten der Clayton Aniline Co. sehr schöne Schwarz erhalten, die mit Anilinschwarz wetteifern können. — Höchst wahrscheinlich geht der Fixirung eine Reduction voraus, jedenfalls bei Anwendung von Glykose; bei unpräparirtem Stoffe könnte man annehmen, dass ein Gemisch von Cellulose und Natronlauge ähnlich wie Glykose und Lauge reducirend wirkt. (*Dann müsste wohl das Gewebe sehr bedeutend geschwächt werden. D. Ref.*) Auffällig ist es, dass man nicht das gleiche Resultat erhält, wenn man die Glykose der Druckfarbe zumischt, wie wenn man das Gewebe zuvor damit präparirt. Durch heisse Nachbehandlung mit Kaliumbichromat und Kupfersulfat werden echtere und intensivere Töne erhalten, die gegen kochende Seife und Soda, sowie gegen ziemlich concentrirte Schwefel- und Salzsäure tadellos sind. (Ztschr. Farben- u. Textil-Chemie *1902*. **1**, 119.)

Siehe hierzu auch die Arbeit von Fischer, Chem.-Ztg. Repert. 1902. **26**, *127, sowie den Bericht in Chem.-Ztg. Repert. 1902.* **26**, *112.* ϰ

Wirkung anorganischer Schwefelverbindungen auf Baumwolle.

Von J. R. Appleyard und J. B. Deakin.

Auf Grund einiger beobachteter Fälle von Schwächung der Baumwolle durch Schwefelfarben prüfte Verf. die Wirkung von Schwefelnatrium auf Baumwolle, indem Baumwollgarn mit 1-proc. Lösungen von chemischreinem und von technischem Schwefelnatrium (*krystallisirtem? D. Ref.*) bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° getränkt und dann theils an der Luft, theils bei 100° getrocknet wurde. Bei längerem Lagern (6 Monate) ging die Stärke des mit Schwefelnatrium getränkten Garnes von 19 auf 16,5 und 14,5 bei reinem und auf 14 und 13 bei technischem Schwefelnatrium herunter. Weitere Versuche zeigten, dass die Schwächung am stärksten in feuchter Luft auftrat, in trockener aber ganz ausblieb. Die Schwächung fand hauptsächlich in den ersten Monaten des Lagerns statt. Schwefelkupfer und Schwefeleisen, die durch Wechselzersetzung in der Faser erzeugt wurden, schwächten die Faser nur in feuchter Atmosphäre, ersteres stärker als letzteres. Schwefel endlich, der durch Tränken des Garns mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff und Verdunsten des Lösungsmittels in die Faser gebracht wurde, rief in gewöhnlicher und in wasserfreier Luft keine Schwächung hervor, eine sehr bedeutende in feuchter Luft und eine ziemlich starke in einem Raume, in welchem täglich 2 Std. eine Gasflamme brannte. Letztere Lagerung rief bei Schwefelnatrium, Schwefelkupfer und Schwefeleisen keine beträchtliche Schwächung hervor. Der Schwefel oxydirte sich, wie qualitativ nachgewiesen wurde, zu Schwefelsäure; eine quantitative Bestimmung war nicht möglich. Da bei Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure bedeutende Hitze entwickelt wird, ist diese vielleicht die Ursache der Schwächung. (Journ. Soc. Dyers and Colour. *1902*. **18**, 128.)

Es ist nicht verständlich, weshalb Schwefelnatrium die Baumwollfaser angreifen soll, da es sich doch nur zu Natriumsulfat oxydirt. Zur Aufklärung hätten Parallelversuche mit Baumwollgarn, das in reinem Wasser, Lauge oder Soda getränkt war, gemacht werden sollen. Befremdlich ist auch das Fehlen einer Untersuchung des technischen Schwefelnatriums, welches die Baumwolle stärker als reines angegriffen haben soll. Bemerkt sei noch, dass die mit Schwefelfarben im schwefelnatriumhaltigen Bade gefärbte Baumwolle nach dem Färben stets auf's Gründlichste gespült wird, so dass darin kein Schwefelnatrium zurückbleiben kann, und dass Schwächungen nur zuweilen bei Schwarz, nie aber bei Blau, Braun, Grün etc. beobachtet sind. ϰ

Neue Farbstoffe.

Substantive Baumwollfarbstoffe: Sambesischwarz V und 2G (Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation) liefern blaustichiges, bezw. grünstichiges Schwarz, wenn auf der Faser mit Toluylendiamin entwickelt. Schwefelfarbstoff für Baumwolle: Kryogenschwarz D (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) wird direct, ohne Nachbehandlung, gefärbt und liefert tiefes Schwarz.

Saurer Farbstoff für Wolle: Indocyanin B (Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation) liefert marineblaue Färbungen von guter Licht-, Decatur- und Alkaliechtheit und wird speciell auch für Kammzugdruck empfohlen.

Nachchromirungsfarbstoffe für Wolle: Chromechtroth G, R, B (Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation), liefern auf Wolle im sauren Bade gelbstichige bis blaustichige Roth, die durch Nachchromiren mit Fluorchrom oder Kaliumbichromat etwas dunkler und matter und walkecht fixirt werden.

Alizarinfarbstoff: Alizarinirisol R in Teig (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) liefert auf Wolle sauer gefärbt Violett und auf Chrombeize Blaugrün von guter Lichtechtheit. ϰ

14. Berg- und Hüttenwesen.

Der grösste Holzkohlen-Hochofen der Welt.

Von F. W. Lürmann.

In der Bergstadt Vares in Bosnien ist jetzt der grösste Holzkohlenofen in Betrieb. Ein alter bosnischer Eisenschmelzofen war 5 m hoch und hatte 1 m Durchmesser. Durch 2 Kupferformen wurde mit einem durch ein Wasserrad getriebenen Blasebalge der Wind eingeblasen. Der Betrieb wurde nach 3 Tagen, nachdem etwa 3 t Eisen erzeugt waren, unterbrochen; auf 100 kg Eisen kamen 300—500 kg Holzkohlen. Der neue Ofen hat 21,25 m Höhe, der Inhalt beträgt 182 cbm. Verhüttet werden Hämatite von Przici mit 60 Proc. Eisen und etwas Mangan, und Brauneisensteine von Bresik mit 48 Proc. Eisen. Das Ausbringen aus dem Möller beträgt 52—53 Proc., wenn der Möller aus 40 Proc. Hämatit und 60 Proc. gerösteten Braunerzen besteht, der Kalkzuschlag 13 Proc. Der Ofen lieferte 75—80 t Weisseisen. Als der Ofen mit 6 Winderhitzern betrieben wurde und dabei 850° Windtemperatur gab, erzeugte er durchschnittlich 105,5 t mit einem Holzkohlenverbrauch von 35 kg auf 100 kg Roheisen. Die Höchstleistung

war 110—115 t. Bisher galt der Hinkle-Ofen in Ashland (Amerika) mit 18,30 m Höhe als der grösste Holzkohlen-Hochofen. (Stahl u. Eisen *1902.* **22**, 490.) *u*

Ueber den Einfluss der Zusammensetzung und Ursprungsbehandlung des Stahles und die Nachbehandlung desselben.

Von Risdale.

Verf. führt aus, dass die chemische Zusammensetzung des Stahles und alle Behandlungen, jede für sich während der Darstellung ihren Einfluss ausübe, dass aber die Eigenschaften des Endproductes häufig wesentlich durch die Nachbehandlung bedingt werden, während der Einfluss der übrigen verschwindet. Der Fabrikant kann also trotz passender Zusammensetzung und richtiger Ursprungsbehandlung nicht auf die Endqualität einwirken. Verf. zeigt an Beispielen, wie der reinste und beste Stahl Mängel zeigt, wenn er ungeeigneter Behandlung ausgesetzt wird. So fand z. B. die Schienen-Commission bei Prüfung alter lange gebrauchter Schienen, dass die härteren, unreineren sich besser gehalten hatten als die reineren, weichen. Nach Ansicht des Verf. wird auf chemische Zusammensetzung des Stahles für gewöhnlich ein allzu grosses Gewicht gelegt, ein zu kleines auf richtige Behandlung. (Oesterr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. *1902.* **50**, 237.) *u*

Beitrag zur Lösung der Frage der Bewerthung von Eisenerzen. Von Ch. Rosambert. (Stahl u. Eisen *1902.* **22**, 503.)

Die Grubenfelder mit silberhaltigem Bleierz von Trémuson in Nordfrankreich. (Berg- u. hüttenmänn. Ztg. *1902.* **61**, 232.)

15. Elektrochemie. Elektrotechnik.

Die Darstellung überschwefelsaurer Salze durch Elektrolyse ohne Diaphragma.

Von E. Müller und O. Friedberger.

Bisher ist die elektrolytische Darstellung der Persulfate immer mit Verwendung eines Diaphragmas und in saurer Lösung durchgeführt worden. Die vorliegende Arbeit bezweckt, den Vorgang ohne Anwendung eines Diaphragmas und unter Benutzung einer neutralen Sulfatlösung zu untersuchen. Die erhaltenen Ergebnisse waren die folgenden: Kaliumpersulfat lässt sich in saurer Lösung ohne Diaphragma mit einer Stromausbeute von etwa 35 Proc. bei hoher kathodischer Stromdichte darstellen, Ammoniumpersulfat unter Zusatz von Chromat mit einer Ausbeute von 80 Proc., wenn man von einer neutralen Lösung ausgeht und durch Zusatz von Schwefelsäure das entstehende Ammoniak möglichst neutralisirt. Die so sich ergebende Ausbeute steht der mit Diaphragma zu erzielenden nicht nach, während die Spannung bedeutend niedriger ist (5,9 gegen 8 V.). Die Vermeidung eines Diaphragmas macht die Darstellung des Persulfates zu einem sehr bequemen Process, und wo es sich um eine Uebungsaufgabe handelt, lassen sich die Vorgänge im Elektrolyten leicht gasanalytisch verfolgen. (Ztschr. Elektrochem. *1902.* **8**, 230.) *d*

Kathodenauflockerung und Kathodenzerstäubung als Folge der Bildung von Alkalilegirungen des Kathodenmaterials

Von F. Huber und M. Sack.

Die Arbeit ist eine vorläufige Mittheilung über Versuche mit Blei, Zinn, Platin und Quecksilber, die den früher bereits gefundenen Grund der beobachteten Zerstäubung von Kathoden, die bei den festen Metallen die Form sehr feiner Spitzen hatten, in der Bildung und dem späteren Zerfall einer Alkalilegirung als Zwischenphase des Vorganges sieht. Beim Zink tritt die Erscheinung nicht ein, weil dieses Metall sich mit den Alkalien nicht legirt. (Ztschr. Elektrochem. *1902.* **8**, 245.) *d*

Ueber die Bildung schwer löslicher Niederschläge bei der Elektrolyse mit löslichen Anoden.

Von M. Le Blanc und E. Bindschedler.

Die Verf. theilen die Ergebnisse ihrer eingehenden Versuche über die Bildung von Chromgelb aus verschiedenen Gemischen von Kaliumchromat mit Natriumchlorat, -nitrat, -acetat und -butyrat, sowie aus reinen Chromatlösungen mit, führen die dabei gemachten Beobachtungen auf deren Ursache zurück und geben schliesslich dem Zweifel Ausdruck, dass diese Luckow 1894 patentirte Herstellungsweise des Chromgelbes in wirthschaftlicher Hinsicht Vorzüge vor dem rein chemischen Verfahren haben möchte. (Ztschr. Elektrochem. *1902.* **8**, 255.) *d*

Elektrolytische Reduction von Oximen und Phenylhydrazonen in schwefelsaurer Lösung.

Von Julius Tafel und Ephraim Pfeffermann.

Die Verf. haben eine Reihe von Oximen und Phenylhydrazonen daraufhin genauer untersucht, ob sie sich in saurer Lösung zu Aminen reduciren lassen, und zwar zunächst die Oxime von Aceton, Benzaldehyd, Acetophenon, Benzophenon und Camphor, ferner die Hydrazone von Acetaldehyd, Aceton und Benzaldehyd. Alle diese Substanzen wurden in schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden durch den elektrischen Strom reducirt, wenn auch mit verschiedener Energie. Bei allen führt die Elektrolyse nach den Gleichungen:

$$\text{I. } (R)(R_1)C:N(OH) + 4H = (R)(R_1)CH.NH_2 + H_2O$$
$$\text{II. } (R)(R_1)C:N.NH.C_6H_5 + 4H = (R)(R_1)CH.NH_2 + C_6H_5.NH_2$$

zu den entsprechenden Aminen. Die Verf. fanden weiter, dass im Grossen und Ganzen die elektrolytische Angreifbarkeit dieser Substanzen mit ihrer Säureempfindlichkeit parallel geht. Das durch Säuren besonders leicht veränderliche Benzaldoxim wird auch besonders leicht reducirt, und umgekehrt ist z. B. das schwer reducirbare Camphoroxim auffallend säurebeständig. Es hat sich also die elektrolytische Reduction in schwefelsaurer Lösung in weiten Grenzen als Verfahren der Darstellung von Aminbasen aus Oximen und Phenylhydrazonen bewährt. Für die Phenylhydrazone macht in manchen Fällen die Schwerlöslichkeit hochmolecularer Hydrazone die Anwendung des Verfahrens unmöglich, so beim Benzophenonphenylhydrazon. — Ein von dem oben formulirten Verlauf abweichendes Resultat der Elektrolyse haben die Verf. an einigen complicirteren Oximen, so an Glyoximen und, wenigstens partiell, am Dioxim des Acetylacetons beobachtet. Die einzelnen Reductionen werden näher beschrieben. (D. chem. Ges. Ber. *1902.* **35**, 1510.) *β*

Ueber die Hall'sche Erscheinung bei Flüssigkeiten.

Von P. Moretto.

Für das Studium dieser Erscheinung in den Flüssigkeiten wendete Verf. die schon mit Erfolg beim Studium der gleichen Erscheinung bei den festen Körpern benutzte Methode an[9]). Verschiedene mehr und mehr dünne flüssige Schichten aus Schwefelsäure-, Kupfersulfat-, Zinksulfat-, Wismuthnitratlösungen wurden der Untersuchung unterworfen. Solche Versuche wechselten mit anderen an Wismuthblättchen. Trotz der durch die Controlversuche an Wismuth erwiesenen Empfindlichkeit der Methode gelang es dem Verf. nicht, das Bestehen der Hall'schen Erscheinung weder für je eine der genannten Lösungen noch für Wismuthamalgam zu beweisen. (L'Elettricità *1902.* **21**, 217.) *ζ*

Entgegnung gegen Dr. Urbasch[10]).

Von P. Drude.

Verf. hat Urbasch's Versuche mit einem stärkeren Magneten ebenfalls mit negativem Ergebniss wiederholt und führt in dieser letzten Erwiderung seinerseits dessen Beobachtung auf die unregelmässigen Bewegungen zurück, welche anfänglich beim Aufgiessen von Wasser auf conc. Schwefelsäure nicht zu vermeiden sind. (Ztschr. Elektrochem. *1902.* **8**, 229.) *d*

16. Photochemie. Photographie.

Ueber die Einwirkung von Sublimat auf die unfixirte Bromsilbergelatineplatte.

Von R. A. Reiss.

Verf. hat die bereits bekannte Eigenthümlichkeit des Sublimates, in Berührung mit der Schicht einer Bromsilbergelatineplatte die Lichtempfindlichkeit derselben zu zerstören, dazu benutzt, um bereits exponirte Platten für eine andere Exposition brauchbar zu machen. Die exponirte Platte wird 10 Min. in 5-proc. Sublimatlösung gelegt und dann 10—15 Min. in fliessendem Wasser gewaschen. Hierauf wird sie 1—2 Min. mit Amidolentwickler behandelt. Derselbe scheint die Einwirkung des Lichtes bei der zweiten Exposition zu begünstigen. Nach oberflächlichem Abspülen wird die Platte nunmehr nass exponirt. Diese Belichtung muss etwa 100—150 Mal länger dauern als die erste, auch die Entwickelung erfordert bedeutend längere Zeit, aber die Platte schleiert nicht. Es entstehen Negative von prachtvoller Deckung in den Lichtern und vollkommener Durchzeichnung in den Schatten. Das Verfahren eignet sich besonders gut für die Reproductionen, bei denen die Länge der Exposition keine Rolle spielt. (Phot. Chron. *1902.* **9**, 2.) *f*

Verstärken und Abschwächen schleieriger, flauer Negative und Diapositive.

Von H. Kessler.

Es hat sich gezeigt, dass ein einfaches und sicheres Mittel, um schleierige, flaue Negative oder Diapositive zu klären und contrastreichen umzuwandeln, darin besteht, dass man das fehlerhafte Negativ bezw. Diapositiv zuerst ausgiebig mit Sublimatlösung bleicht, es dann nach gutem Auswässern mit Metol oder einer analog wirkenden Entwicklersubstanz und Natriumsulfitlösung, mit oder ohne Alkali, schwärzt, bis die Schwärzung bis zur Glasseite durchgedrungen erscheint, und es darauf nach abermaligem guten Auswaschen mittels der bekannten Farmer'schen Lösung (Natriumthiosulfat + Ferridcyankalium) abschwächt, bis die erforderliche Klarheit eingetreten ist. Schliesslich wird nochmals gut gewaschen. Zum Schwärzen der gebleichten Platte bedient man sich am einfachsten einer Lösung von 500 ccm destillirtem Wasser, 50 g Natriumsulfit und 5 g Metol. (Phot. Corr. *1902.* **39**, 267.) *f*

Ueber die Mittel der Eliminirung der Thiosulfate des fixirten Negatives. Von N. Weintraub. (Arch. Phot. *1902.* **6**, 100.)

Die Verwendung von Natriumsulfit beim Verstärkungsprocess. Von Chapman Jones. (The Amat. Phot. *1902.* **35**, 329.)

Zur Theorie der Entwickelung. Von J. H. Friedländer. (Phot. Corr. *1902.* **39**, 252.)

[9]) L'Elettricità *1900.* **19**, 427. [10]) Chem.-Ztg. Repert. *1902.* **26**, 88.

Verlag der Chemiker-Zeitung in Cöthen (Anhalt). Druck von August Preuss in Cöthen (Anhalt).